SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

NEUNUNDNEUNZIGSTER BAND.

WIEN, 1891.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI F. TEMPSKY,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

SITZUNGSBERICHTE

DER

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN CLASSE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

XCIX. BAND. ABTHEILUNG II. b.

JAHRGANG 1890. — HEFT I BIS X.

(Mit 1 Tafel und 7 Textfiguren.)

WIEN, 1891.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI F. TEMPSKY,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

1890, Jul. 10 - 1891, May 2.
Farrar fund.

INHALT.

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCIX. BAND. I. bis III. HEFT.

Jahrgang 1890. — Jänner bis März.

(Mit 6 Textfiguren.)

ABTHEILUNG II. b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

WIEN, 1890.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI F. TEMPSKY,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

INHALT

des 1. bis 3. Heftes Jänner bis März 1890 des XCIX. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Preis des ganzen Heftes: 90 kr. = 1 RMk. 80 Pfg.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCIX. Band. I. Heft.

ABTHEILUNG II. b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

1

I. SITZUNG VOM 9. JÄNNER 1890.

Der Vorsitzende gedenkt des Verlustes, welchen die kaiserliche Akademie durch das am 27. December v. J. erfolgte Ableben des wirklichen Mitgliedes, k. k. Ministers a. D. Dr. Alfred Freiherrn v. Kremer in Wien (Ober-Döbling) erlitten hat.

Die anwesenden Mitglieder geben Ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Der Secretär legt den eben erschienenen 56. Band der Denkschriften vor.

Die Direction des Meteorologischen Observatoriums der königl. Universität in Upsala dankt für die Betheilung mit den Publicationen der österreichischen Polarstation Jan Mayen.

Ferner sind Dankschreiben eingelangt, und zwar von Prof. Dr. A. Grünwald in Prag für die ihm zur Fortsetzung seiner spectrologischen Untersuchungen — und von Dr. Bohuslav Brauner in Prag für die ihm zur Fortsetzung seiner Arbeiten über das Tellur bewilligte Subvention.

Der Secretär legt folgende zwei Arbeiten aus dem Laboratorium für chemische Technologie an der k. k. technischen Hochschule in Brünn vor:

1. „Über eine neue allgemeine Reaction auf Stickstoff in organischen Substanzen“, von Prof. Ed. Donath.
2. „Zur chemischen Zusammensetzung von *Molimia coerulea* (Mönch.) vom Königsberg bei Raibl“, von G. Hattensaur.

Herr Dr. Alfred Nalepa, Professor an der k. k. Lehrer-Bildungsanstalt in Linz übersendet eine vorläufige Mittheilung über neue Gallmilben.

Der Vorsitzende, Herr Hofrath Prof. J. Stefan überreicht eine Mittheilung: „Über elektrische Schwingungen in geraden Leitern."

Herr Dr. James Moser überreicht zwei Arbeiten aus dem physikal.-chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien, und zwar:

1. „Elektrische Schwingungen in luftverdünnten Räumen ohne Elektroden."
2. „Über die Leitungsfähigkeit des Vacuums."

Über Phenylammelin und Phenylisocyanursäure

von

A. Smolka und **A. Friedreich.**

Aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. December 1889.)

Wir beschrieben Synthesen des Ammelins aus Dicyandiamid und Harnstoff[1] und aus Biguanid und Harnstoff.[2] Es liess sich erwarten, dass man in analoger Weise monalkylirte Ammeline wird darstellen können, wenn man statt Biguanid oder Harnstoff Alkylderivate dieser Verbindungen verwendet. Der Mühe werth schien schon aus dem Grunde eine Beschäftigung mit dieser Frage, weil bis nun ein einziges monalkylirtes Ammelin bekannt ist, welches vor längerer Zeit von Hofmann und Olshausen[3] aus Cyanätholin und Ammoniak erhalten worden ist. In der That fanden wir auf die angedeutete Weise das Phenylammelin, und dieses gab uns als Umwandlungsproduct die Monophenylisocyanursäure, über welche wir gleichzeitig berichten.

A. Phenylammelin.

I. Vorerst wurde ein Versuch mit Phenylbiguanid und Harnstoff angestellt. Wir mischten salzsaures Phenylbiguanid (durch Erhitzen von Dicyandiamid, Anilinsalz und Alkohol im Einschlussrohre erhalten) im molecularen Verhältnisse mit Harnstoff und erhitzten das Gemenge im Paraffinbade etwa eine halbe Stunde lang auf 150—160° C. Das Gemisch schmolz, entwickelte Ammoniak, worauf sich ein weisser Körper auszuscheiden begann,

[1] Diese Monatshefte, Bd. IX, S. 701.
[2] Daselbst, Bd. X, S. 86.
[3] Berl. Ber., Bd. III, S. 275.

bis endlich alles fest wurde. Die mit Wasser ausgekochte Schmelze hinterliess einen Rückstand, der nach sehr gutem Waschen bei 120° getrocknet wurde. Im Filtrat war kein Anilin, wohl aber Salmiak nachweisbar.

0·1214 *g* dieser Substanz gaben bei 728·3 *mm* Druck und 15° C. 37·1 cm^3 = 34·86% N.[1]

0·1548 *g* einer von anderer Darstellung herrührenden Substanz lieferten bei 733·7 *mm* Druck und 16° 47·7 cm^3 = 35·07% N.

Für Phenylammelin verlangt die Rechnung 34·48% N.

Der Process muss nach folgender Gleichung verlaufen:

$$\underset{\text{Phenylbiguanidchlorhydrat}}{C_2H_6(C_6H_5)N_5 . HCl} + CO(NH_2)_2 = \underset{\text{Phenylammelin.}}{C_3H_4(C_6H_5)N_5O} + NH_4Cl + NH_3$$

Wie sich durch Vergleichung mit später dargestelltem Phenylammelin herausstellte, war der gewonnene Körper wirklich damit identisch, nur nicht völlig rein; da seine Reinigung erhebliche Schwierigkeiten verursacht und die Ausbeute vieles zu wünschen übrig liess, begnügten wir uns bloss damit, die Bildung des Phenylammelins aus Phenylbiguanid und Harnstoff zu constatiren und suchten nach anderen Wegen, auf denen der Verbindung leichter zu begegnen wäre.

II. Wir versuchten nun, Dicyandiamid und Monophenylharnstoff, welchen wir aus Anilinsalz und Kaliumcyanat darstellten, auf einander einwirken zu lassen. Beide wurden, wie früher, im Verhältniss von je einem Molekül mit einander verrieben und im Paraffinbade etwa ¾ Stunden auf 150—160° erhitzt. Die sich dabei darbietenden Erscheinungen waren wesentlich dieselben wie im vorher beschriebenen Versuche: Schmelzung, Entweichen von Ammoniak und endlich Festwerden der Schmelze. Diese wurde zuerst mit Wasser, dann zur Entfernung von etwa unverbundenem Phenylharnstoff mit 95%igem Alkohol ausgekocht, filtrirt und endlich nach gründlichem Waschen mit Wasser und Alkohol bei 120° getrocknet. Im Filtrat war ebenfalls kein Anilin nachzuweisen. Eine Stickstoffbestimmung verschaffte

[1] Der Stickstoff wurde stets im Zulkowsky'schen Apparate gemessen.

uns Gewissheit über die Identität dieser Verbindung mit dem im Falle I erhaltenen Körper; denn

0·1911 *g* derselben gaben bei 721·4 *mm* Druck und 17° C. 59·6 *cm*³ = 35·00% N.

Auch die Ausbeute war etwas ergiebiger: aus 0·7 *g* Dicyandiamid erhielten wir z. B. 1·0 *g* Phenylammelin, während nach der Gleichung

$$\underset{\text{Dicyandiamid}}{C_2H_4N_4} + CON_2H_3(C_6H_5) = \underset{\text{Phenylammelin}}{C_3H_4(C_6H_5)N_5O} + NH_3$$

1·69 *g* davon entstehen sollten; die erhaltene Menge entspricht also 59% der berechneten Ausbeute.

Aber auch diese Methode befriedigte uns nicht, die Substanz war noch immer nicht genügend rein.

Dass wir in beiden Fällen wirklich Phenylammelin vor uns hatten, erhellt übrigens nicht allein aus der in den Producten gefundenen Stickstoffmenge; wir überführten beide durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure in die weiter unten zu beschreibende Phenylisocyanursäure, die ein charakteristisches Umwandlungsproduct des Phenylammelins bildet.

III. Es ist immerhin denkbar, dass auch Biguanid und Monophenylharnstoff in dem gewünschten Sinne auf einander reagiren. Wir schmolzen desshalb unter genauer Einhaltung der früher angegebenen Bedingungen Biguanidchlorhydrat mit Monophenylharnstoff zusammen; beim Schmelzen entwich Ammoniak, das Filtrat enthielt aber diesmal Anilin; beim Kochen der Flüssigkeit verrieth es sich durch den Geruch, im Übrigen entstand auch mit Chlorkalk die von Runge für Anilin als charakteristisch angegebene purpurviolette Färbung.

Die ausgekochte und getrocknete Schmelze war dem gewöhnlichen Anilin sehr ähnlich, jedenfalls hatte sie nicht das Aussehen des Phenylammelins; die Ausbeute war sehr gering.

0·1071 *g* der trockenen Substanz gaben bei 734·5 *mm* Druck und 17° C. 51·1 *cm*³ = 54·53% N; Ammelin enthält davon 55·12%.

Wir erhielten somit aus Biguanid und Monophenylharnstoff bloss gewöhnliches Ammelin und nicht Phenylammelin. Seine Bildung verläuft nach folgendem Process:

$$C_2H_7N_5.HCl+CON_2H_3(C_6H_5)=C_3H_5N_5O+C_6H_5.NH_2.HCl+NH_3$$

Biguanid-chlorhydrat — Ammelin.

IV. Da Dicyandiamid und Monophenylharnstoff auf einander unter Bildung von Phenylammelin reagiren, Biguanid und Monophenylharnstoff aber nicht, lag die Vermuthung nahe, die Cyangruppe des Dicyandiamids könne in Übereinstimmung mit Bamberger's und Rathke's Ansicht über die Constitution dieser Körper sich wohl mit der phenylirten Amidogruppe des Harnstoffes verbinden, dass hingegen die Amidogruppe des Dicyandiamids oder eine von beiden des Biguanids unter Abgabe eines Wasserstoffatoms an die phenylirte Amidogruppe des Phenylharnstoffs Anilin erzeugt.

Darnach konnte mit einiger Wahrscheinlichkeit vorhergesagt werden, dass bei Einwirkung von α-Diphenylharnstoff $CO=(NH.C_6H_5)_2$ auf Dicyandiamid $CN—NH—C(NH)—NH_2$ die eine Phenylamidogruppe des substituirten Harnstoffes zur Cyangruppe des Dicyandiamids treten werde, die andere dieser Gruppen aber mit dem Amid des Dicyandiamids Anilin bilden könnte; es war dabei noch der Vortheil einer gewissen Flüssigerhaltung der Schmelze durch das ausgeschiedene Anilin absehbar, bei welchem Umstande die Reaction besser und leichter verlaufen kann, als wenn das ganze Gemisch zum Schlusse der Operation fest erstarrt. Alle diese Voraussetzungen trafen in der That ein.

Nach angestellten Vorversuchen erwies sich folgende Vorschrift zur Darstellung des Phenylammelins in jeder Beziehung als zufriedenstellend: Dicyandiamid und α-Diphenylharnstoff (aus Harnstoff und Anilin erhalten) werden in aequimolecularem Verhältnisse, von letzterem jedoch ein geringer Überschuss, aufs innigste zusammengerieben und sodann in einem auf 185—190° angeheizten Paraffinbade etwa eine Stunde erhitzt. Die Mischung erweicht nach kurzer Zeit und bald verräth der charakteristische Geruch ein Entweichen von Anilin. Nach der angegebenen Zeit nimmt man die Schmelze mit heissem, etwa 95%igem Alkohol

auf, zerreibt sie sehr fein, kocht wiederholt mit Alkohol aus, filtrirt und wäscht am Filter gut aus.

Aus dem Filtrat krystallisiren Nadeln von α-Diphenylharnstoff (gefunden 13·31% N, berechnet 13·21%), zugleich scheidet sich etwas Phenylammelin aus, welches sich von den Nadeln gut abschlämmen lässt; endlich enthält das Filtrat Anilin.

Das ausgewaschene Phenylammelin präsentirt sich nach dem Trocknen als ein zartes, abfärbendes, weisses Pulver, manchmal mit einem sehr schwachen rosenrothen Stich. Man erhält es so analysenrein; dies ist umso erwünschter, als bei der sehr geringen Löslichkeit der Verbindung in den gewöhnlichen Lösungsmitteln eine Reinigung auf sehr grosse Schwierigkeiten stösst. Die Ausbeute ist sehr gut: wir erhielten 79—85·5% der Menge, welche nach der Reactionsgleichung

$$\underset{\text{Dicyandiamid}}{C_2H_4N_4} + CO{=}(NH.C_6H_5)_2 = \underset{\text{Phenylammelin}}{C_3H_4(C_6H_5)N_5O} + C_6H_5NH_2$$

entstehen soll, wobei noch bemerkt werden muss, dass der allerdings geringe Antheil des bei den Waschoperationen in Alkohol gelösten Phenylammelins nicht in Rechnung gezogen wurde.

Das bei 120° C. getrocknete Phenylammelin, welches von verschiedenen Darstellungen stammte, hatte folgende Zusammensetzung:

1. 0·1137 *g* Substanz gaben bei 742·6 *mm* Druck und 16° C. 33·4 cm^3 = 34·05% N.
2. 0·1443 *g* der Verbindung gaben bei 721·3 *mm* Druck und 18° C. 45·0 cm^3 = 34·87% N.
3. 0·1617 *g* Substanz lieferten bei 730·2 *mm* Barometerstand und 16·5° C. 49·4 cm^3 = 34·76% N.
4. 0·3021 *g* Phenylammelin gaben 0·5931 *g* CO_2 = 53·54% C und 0·1201 *g* = 4·42% H.

Für Phenylammelin $C_3H_4(C_6H_5)N_5O$:

	Berechnet	Gefunden
C....	53·20%	53·54%
H ...	4·43	4·42
N ...	34·48	34·56 (im Mittel).

Eigenschaften des Phenylammelins.

Das Phenylammelin bildet ein weisses, zartes, stark abfärbendes Pulver, welches in Wasser ganz unlöslich ist; in Mineralsäuren, ebenso beim Erwärmen mit verdünnter Essigsäure, wie auch in fixen Alkalien löst es sich leicht auf, in Ätzammoniak und heisser Sodalösung dagegen schwieriger, aus welch letzterer es beim Abkühlen theilweise wieder herausfällt. Kochender Alkohol nimmt sehr wenig von der Substanz auf; beim Erkalten des Alkohols fällt etwas Phenylammelin heraus, welches unter dem Mikroskop schöne Nadeln zeigt. Auch in siedendem Nitrobenzol löst sich nur wenig von dem Körper auf.

Bei wiederholtem Abdampfen mit concentrirter Salzsäure oder leichter nach etwa fünfstündigem Digeriren mit dieser Säure im Einschlussrohre bei 150° bildet das Phenylammelin die weiter unten zu beschreibende Monophenylisocyanursäure und Ammoniak.

$$C_3H_4(C_6H_5)N_5O + 2H_2O = 2NH_3 + C_3H_2(C_6H_5)N_3O_3.$$

Beim Erhitzen am Platinblech schmilzt das Phenylammelin unter Zurücklassung eines kohligen Rückstandes, welcher bei stärkerem Erhitzen selbstverständlich völlig verbrennt.

Salze des Phenylammelins.

Beim Erwärmen mit Säuren löst sich das Phenylammelin zu Salzen auf, von denen die mit gewöhnlichen Säuren in der Regel sehr leicht löslich sind und schlecht krystallisiren, so dass von der Reindarstellung der meisten abgesehen werden musste.

Salzsaures Phenylammelin. Löst man Phenylammelin in der berechneten Menge warmer, mässig concentrirter Salzsäure auf, so scheiden sich nach dem Erkalten der Lösung kleine, sternförmig gruppirte Nadeln des Chlorhydrates aus. Das Salz ist wasserfrei.

1. 0·1044 *g* der bei 125° getrockneten Substanz gaben bei 741·1 *mm* Druck und 13° C. 26·5 cm^3 = 29·67% N.
2. 0·3292 *g* Salz gaben 0·1954 *g* AgCl = 14·68% Cl.

Für salzsaures Phenylammelin $C_3H_4(C_6H_5)N_5O.HCl$

	Berechnet	Gefunden
N....	29·23%	29·67%
Cl ...	14·82	14·68.

In Wasser ist das Salz ziemlich leicht löslich, in Alkohol unlöslich.

Salzsaures Phenylammelinplatinchlorid. Fügt man zu einem Brei von concentrirter Salzsäure und Phenylammelin concentrirte Platinchloridlösung und erwärmt, so löst sich alles auf; nach dem Erkalten scheiden sich gelbe Nadeln aus, welche sich jedoch schon beim Waschen mit Wasser zersetzen und einen weissen Rückstand von Phenylammelinchlorhydrat hinterlassen. Zweckmässig verfährt man bei der Darstellung dieses Salzes in der Weise, dass man die erwähnte Lösung mit starkem Alkohol versetzt und erkalten lässt; die ausgeschiedenen Nadeln werden schliesslich mit Alkohol gewaschen.

0·5502 *g* der bei 120° getrockneten Platinverbindung hinterliessen beim Glühen 0·1358 *g* = 24·68% Pt; die Theorie verlangt für $[C_3H_4(C_6H_5)N_5O]_2.PtCl_4$ 24·08% Pt.

Krystallwasser enthält das mit Alkohol ausgefällte Doppelsalz keines. Die Verbindung ist im Wasser leicht löslich und wird schon beim Waschen damit in Platinchlorid und Phenylammelinchlorhydrat zersetzt.

Saures schwefelsaures Phenylammelin. Phenylammelin wurde in mässig concentrirter, überschüssiger, heisser Schwefelsäure gelöst; beim Eindunsten der Lösung im Vacuum schied sich eine strahlige Krystallmasse aus, von welcher abgepresst und bis zur Gewichtsconstanz im Vacuum getrocknet 0·4782 *g* bei 115° C. 0·0117 *g* = 2·45% H_2O verloren, während für $C_3H_4(C_6H_5)N_5O.H_2SO_4+{}^1/_2H_2O$ 2·90% H_2O gefunden werden sollten.

0·4522 *g* des entwässerten Salzes gaben 0·3440 *g* $BaSO_4$ = = 31·34% SO_4 (Rechnung für wasserfreies Salz 31·89% SO_4).

Das saure Sulfat des Phenylammelins krystallisirt undeutlich, enthält 1/2 Molekül Krystallwasser, ist in Wasser sehr leicht löslich und schmilzt zwischen 125—130° C. unter Zersetzung, indem es sich dabei braun färbt.

Das Phenylammelinnitrat ist in Wasser ebenfalls leicht löslich und krystallisirt sehr schlecht; es wurde daher nicht weiter untersucht.

Phenylammelinsilbernitrat. Versetzt man eine Lösung des Phenylammelins in Salpetersäure mit concentrirter Silbernitratlösung, so scheiden sich beim Stehen schöne Nadeln aus, in welchen qualitativ Salpetersäure nachgewiesen wurde. Dieselben sind wasserfrei; 0·2271 *g* derselben gaben 0·0423 *g* = = 18·63% Ag; ferner lieferten 0·1730 *g* der Substanz bei 16·5° C. und 726·3 *mm* Druck 41·7 *cm*³ = 27·28% N.

Eine Verbindung $2C_3H_4(C_6H_5)N_5O . AgNO_3$ enthält 18·75% Ag und 26·74% N.

Derselbe Körper wurde noch unter anderen Umständen erhalten: beim Versetzen einer schwach salpetersauren Phenylammelinlösung mit überschüssiger concentrirter Silbernitratlösung entsteht ein weisser Niederschlag; wird derselbe in sehr wenig überschüssigem Ammoniak gelöst, so scheiden sich nach einigem Stehen lebhaft glänzende Nadeln aus, die mit der vorher beschriebenen Verbindung identisch sind, denn 0·3474 *g* derselben hinterliessen beim Glühen 0·0644 *g* = 19·11% Ag.

In Wasser ist die Verbindung ziemlich schwer löslich, leicht in Salpetersäure und Ammoniak. Beim Erhitzen findet infolge des Salpetersäuregehaltes eine lebhafte Verbrennung statt.

B. Phenylisocyanursäure.

Es wurde bereits erwähnt, dass das Phenylammelin bei wiederholtem Abdampfen mit concentrirter Salzsäure, oder besser beim Erhitzen damit unter Druck in Phenylisocyanursäure übergeht.

Zweckmässig erhitzt man das Phenylammelin mit concentrirter Salzsäure 4—5 Stunden bei 150° im Einschlussrohr. Darnach sind im Rohre Krystalltafeln ausgeschieden; nach dem Verdünnen des Röhreninhaltes mit Wasser wurde aufgekocht

und die Lösung filtrirt; aus dem Filtrat fielen beim Abkühlen sehr schöne glänzende Nadeln heraus, welche nur abgesaugt und getrocknet zu werden brauchen, um die Säure analysenrein zu geben. Das Filtrat von den Nadeln enthielt Salmiak, daher musste die Bildung der Phenylisocyanursäure nach folgender Gleichung vor sich gehen:

$$C_3H_4(C_6H_5)N_5O+2H_2O = C_3H_2(C_6H_5)N_3O_3+2NH_3.$$

Die Ausbeute entspricht nahezu der Theorie, wenn nicht über 150° und nicht zu lange erhitzt wurde.

Die Substanz ist wasserfrei.

1. 0·1722 *g* derselben gaben bei 733·9 *mm* Druck und 14° 31·1 cm^3 = 20·84% N.
2. 0·2156 *g* der Substanz lieferten bei 738·2 *mm* Barometerstand und 18° 39·4 cm^3 = 20·91% N.
3. 0·2566 *g* der Verbindung gaben 0·4971 *g* CO_2 = 52·84% C und 0·0811 *g* H_2O = 3·51% H.

Für Phenylisocyanursäure $C_3H_2(C_6H_5)N_3O_3$:

	Berechnet	Gefunden
C....	52·68%	52·84%
H ...	3·41	3·51
N....	20·49	20·88 (im Mittel).

Eigenschaften. Die Säure krystallisirt in wasserfreien, lebhaft glänzenden Nadeln, ist in kaltem Wasser sehr schwer, in kochendem leichter löslich; von siedendem Alkohol wird sie schwer aufgenommen, nach dem Erkalten der Lösung fällt sie ebenfalls in Nadeln heraus. In Ammoniak ist die Verbindung sehr leicht löslich, ebenso in fixen Alkalien. Über 240° schmilzt die Säure, zum Theil dabei sublimirend. Beim Einschliessen mit concentrirter Salzsäure zerfällt sie bei 200° nach fünf Stunden in Anilin, Kohlensäure und Ammoniak; der Röhreninhalt bildet nach dieser Zeit eine klare Lösung, beim Öffnen des Rohres entweicht viel Kohlensäure. Dampft man die Lösung ein, so lässt sich in dem Rückstande mit Kalilauge Ammoniak nachweisen; mit wässeriger Chlorkalklösung entsteht die von Anilin her-

rührende purpurviolette Färbung. Der Zerfall der Säure findet in folgender Gleichung Ausdruck:

$$C_3H_2(C_6H_5)N_3O_3+3H_2O = 3CO_2+2NH_3+C_6H_5.NH_2.$$

Salze der Phenylisocyanursäure.

Die Phenylisocyanursäure ist zweibasisch, bildet aber vorzugsweise saure Salze, die im Allgemeinen leichter löslich sind als jene der gewöhnlichen Isocyanursäure. Mit Kupfervitriol entsteht ein rosenrother, unbeständiger Niederschlag.

Natriumsalz. Beim Sättigen der wässerigen Lösung der Säure mit Soda erhält man nach entsprechender Concentration im Vacuum ein nicht rein darzustellendes, in strahligen Massen krystallisirendes, sehr leicht lösliches Salz.

Bariumsalz. Eine ammoniakalische Lösung der Säure wird mit überschüssigem Chlorbarium anhaltend gekocht. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten das saure Bariumsalz $[C_3H(C_6H_5)N_3O_3]_2.Ba+3H_2O$ aus. Bemerkenswerth ist, dass bei gleicher Behandlung der gewöhnlichen Cyanursäure zwei Wasserstoffatome durch Barium ersetzt werden.

1. 0·5160 *g* des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben bei 125° 0·0470 *g* H_2O = 9·11% H_2O ab. Die obige Formel verlangt 9·01% H_2O.
2. 0·4590 *g* des entwässerten Salzes gaben 0·2000 *g* $BaSO_4$ = = 25·62% Ba.
3. 0·1993 *g* des wasserfreien Salzes lieferten bei 731·4 *mm* Druck und 16° 27·3 *cm*³ = 15·64% N.

Für wasserfreies saures phenylisocyanursaures Barium $[C_3H(C_6H_5)N_3O_3]_2.Ba$:

	Berechnet	Gefunden
N.....	15·41%	15·64%
Ba....	25·14	25·62.

Das Salz krystallisirt in seidenglänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln und ist in Wasser ziemlich leicht löslich.

Kupfersalz. Man erhält es am besten in folgender Weise: Die ammoniakalische Lösung der Phenylisocyanursäure gibt mit

Kupfervitriol eine blaue Lösung; versetzt man diese mit Salzsäure, so fällt ein weisser Niederschlag heraus; gibt man nun einen sehr geringen Überschuss von Ätzammoniak hinzu, so löst sich anfänglich alles, sofort darauf fällt aber das rosenrothe Kupfersalz. Es ist indess sehr unbeständig; schon beim Waschen mit Wasser färbt es sich oberflächlich grün, von kochendem Wasser wird es in kürzester Zeit in ein blaugrünes Salz verwandelt.

Silbersalze. Versetzt man die Lösung von der einem Moleküle entsprechenden Menge Phenylisocyanursäure mit dem äquivalenten Gewichte von Silbernitrat, so scheidet sich ein weisser, krystallinischer, in Wasser unlöslicher Niederschlag aus, von welchem im getrockneten Zustande $0 \cdot 3132 g$ $0 \cdot 1106 g$ Ag = = $35 \cdot 31\%$ Ag gaben. Das saure phenylisocyanursaure Silber $C_3HAg(C_6H_5)N_3O_3$ enthält $34 \cdot 62\%$ Ag.

Wird dagegen eine ammoniakalische Lösung der Säure längere Zeit mit stark überschüssiger concentrirter Silbernitratlösung gekocht, so erhält man einen weissen, pulverigen, dem vorigen ähnlichen Niederschlag, von welchem $0 \cdot 3621 g$ $0 \cdot 1846 g$ = = $51 \cdot 12\%$ Ag lieferten, während im normalen phenylisocyanursauren Silber $51 \cdot 55\%$ Ag enthalten sind.

Ganz rein waren die Niederschläge wohl nicht, denn unter dem Mikroskop waren neben Prismen in beiden Fällen auch noch Nadeln und anscheinend amorphe Theile zu bemerken; sie lassen jedoch schliessen, dass die Phenylisocyanursäure zweierlei Salze, saure und normale, zu bilden vermag.

In einer früheren Abhandlung über das Ammelin[1] haben wir die vorläufige Ansicht ausgesprochen, das Ammelin wäre ein Carbamindicyandiamid; diese Ansicht fand in unseren späteren Untersuchungen, die demnächst publicirt werden sollen, keine Bestätigung. Es muss vielmehr angenommen werden, dass der Harnstoff mit dem Dicyandiamid zu einem Ringe zusammentritt, in welchem eine Carbonylgruppe enthalten ist.

Auch bei dem Phenylammelin haben dieselben Verhältnisse statt, aber es sind hier, wenn nur die Synthese desselben aus

[1] Diese Monatshefte, Bd. IX, S. 701.

Dicyandiamid und Phenylharnstoff ins Auge gefasst wird, zwei verschiedene Möglichkeiten denkbar: entweder tritt das Phenyl an Stelle des Wasserstoffatomes in eine Imidgruppe des Ringes, d. h. es bleibt bei seinem eigenen Stickstoffatom (I), oder es geht in eine Imidgruppe bei dem Kohlenstoffatom, welches ursprünglich der Cyangruppe des Dicyandiamids angehörte (II):

```
                                        N(C6H5)
CN ←·········· H.C6H5N                 /       \
 \                  |               CNH        CO
  > NH      +       CO  = NH3 +      |          |   = C3H4(C6H5)N5O        ...I)
 /                  |                NH        NH
CNH                 |                  \      /
 \ [NH2 ········· H].NH                  CNH
                                    Phenylammelin

                                          NH
CN ←·········· C6H5H.N                  /    \
 \                  |              CN(C6H5)   CO
  > NH      +       CO  = NH3 +      |         |   = C3H4(C6H5)N5O.        ...II)
 /                  |                NH       NH
CNH                 |                  \     /
 \ [NH2 ········· H].NH                  CNH
                                    Phenylammelin
```

Will man nun die Synthese des Phenylammelins aus Phenylbiguanid und Harnstoff durch Constitutionsformeln zum Ausdrucke bringen, so ist nur dann eine gezwungene Atomwanderung ausgeschlossen, wenn man

dem Phenyl in einer Ring-Imidgruppe des Ammelins den Platz anweist; vorausgesetzt muss dabei werden, dass das Phenyl in einer Amidgruppe des Biguanids sich befindet, was ja auch namentlich aus dem Verhalten der alkylirten Biguanide gegen Chloroform und alkoholische Lauge sehr wahrscheinlich ist, unter welcher Bedingung diese Verbindungen bekanntlich Carbylamine geben:

```
 NH.C6H5 . [H     NH2]                     N(C6H5)
/                   |                     /       \
CNH                 |                   CNH       CO
   \                |                    |         |
    >NH    +       CO   = :NH3 +         |         |   = C3H4(C6H5)N5O .      ...I)
   /                |                   NH        NH
CNH                 |                     \       /
   \                |                       CNH
    [NH2         H] . NH
                                         Phenylammelin
```

Bedenkt man ferner, dass aus Biguanid und Phenylharnstoff nicht Phenylammelin, sondern gewöhnliches Ammelin entsteht, daher das Phenyl wieder mit seinem Stickstoffatom als Anilin austritt, so ist es wohl mehr als wahrscheinlich, dass die Formel I) der richtige Ausdruck der Constitution des Phenylammelins ist.

Darnach wäre dasselbe eine Imidverbindung und enthielte keine Hydroxyl-, respective Phenoxylgruppe. Ist dies richtig, dann muss aus dem Phenylammelin durch Wasseraufnahme eine phenylirte Isocyanursäure entstehen, d. h. eine Cyanursäure, in welcher drei Carbonylgruppen vorhanden sind, und in welcher das Phenyl die Stelle eines Imidwasserstoffes vertritt:

$$\begin{array}{c} N(C_6H_5) \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \qquad CO \\ | \qquad\quad | \\ NH \qquad NH \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \end{array} = C_3H_2(C_6H_5)N_3O_3.$$

Phenylisocyanursäure

Ist wiederum diese Annahme richtig, so muss die Phenylisocyanursäure mit Wasser, respective beim Digeriren mit Salzsäure unter Druck in Phenylamin und Cyanursäure, respective Kohlensäure und Ammoniak gespalten werden. Dies ist denn auch thatsächlich der Fall, wie wir oben nachgewiesen haben.

Aus diesen Betrachtungen folgt also, dass sowohl dem Phenylammelin, als der daraus erhaltenen Phenylisocyanursäure die Iso-Structur zukommt, dass also beide Körper für Imidoverbindungen anzusprechen sind.

II. SITZUNG VOM 16. JÄNNER 1890.

Das Präsidium des Niederösterreichischen Gewerbe-Vereines in Wien ladet die kaiserliche Akademie zur Theilnahme an dem Jubiläum des fünfzigjährigen Bestandes dieses Vereines ein, welches am 28. Februar d. J. stattfinden wird.

Das Präsidium der Physikalisch-ökonomischen Gesellschaft zu Königsberg in Preussen übermittelt die Einladung zu der am 22. Februar d. J. stattfindenden Feier des hundertjährigen Bestehens dieser Gesellschaft.

Herr Prof. W. F. Loebisch in Innsbruck übersendet eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit von Herrn Dr. Paul Mohr: „Über die Einwirkung von Anilin auf Benzolhexachlorid“.

Das w. M. Herr Prof. J. Loschmidt überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: „Stereochemische Studien“. I.

Der Vorsitzende Herr Hofrath Prof. J. Stefan überreicht eine zweite Mittheilung: „Über elektrische Schwingungen in geraden Leitern“.

Herr Prof. Dr. Franz Toula überreicht seinen Bericht über die im Auftrage der akademischen Boué-Stiftungs-Commission ausgeführten geologischen Untersuchungen im östlichen Balkan und in den angrenzenden Gebieten.

Stereochemische Studien. I

von

J. Loschmidt,
w. M. k. Akad.

(Mit 5 Textfiguren.)

Die althergebrachte Annahme, der zu Folge die chemischen Elemente durchwegs als sphärische Gebilde hingestellt wurden, hat in der neueren Zeit durch die epochemachenden Arbeiten von Le Bel, Van't Hoff und Wislicenus eine Widerlegung gefunden, indem diese Forscher zeigten, dass sich durch die hypothetische Annahme des regulären Tetraëders für die Gestalt des Kohlenstoffatomes eine genügende Erklärung der bisher so räthselhaft erschienenen Drehung der Polarisationsebene, welche für viele Kohlenstoffverbindungen charakteristisch ist, gewinnen lasse.

Nachdem nun diese Anschauungsweise zur Zeit die Zustimmung der grossen Mehrzahl der Chemiker gefunden hat, scheint es an der Zeit, den Versuch zu machen, ob sich nicht auch auf anderen Gebieten der organischen Chemie diese Hypothese mit Vortheil verwenden lassen würde. Ich habe mich nun seit geraumer Zeit mit diesem Probleme beschäftigt und die vorliegende Abhandlung enthält einen Theil der gefundenen Resultate.

Ausgehend von der Annahme der Gleichwerthigkeit aller vier Valenzen des Kohlenstoffes verlege ich die Angriffspunkte derselben mit Van't Hoff in die vier Eckpunkte des regulären Tetraëders, welche ich mit den Buchstaben α, β, γ, δ bezeichne

und zwar in der Art, dass α an die Spitze des auf die Papierfläche aufgestellten Tetraëders zu stehen kommt, während β, γ, δ die drei Ecken an der Basis bezeichnen, und zwar in der Anordnung, wie es die Projection des Tetraëders, Fig. 1, andeutet.

Dass die normalen Kohlenstoffmoleküle mit durchgehends einfacher Kohlenstoffbindung in der aliphatischen Gruppe keine Schwierigkeiten bei der Schematisirung bilden können, liegt auf der Hand, wie an Fig. 2 zu ersehen, welche das Schema des Propankernes C_3 darstellt, wo an die freibleibenden acht Valenzpunkte die H-Atome, respective die Valenzpunkte der Seitenketten anzuheften sind.

Fig. 1.

Aber auch die Darstellung von Molekülen mit doppelter oder dreifachen Bindungen ist ohne Schwierigkeit durchführbar, und nicht minder die Projection von Molekülen mit seitlicher Verzweigung der Kohlenstoffkerne.

Fig. 2.

Mit anderen Worten: Die Einführung des Tetraëders bietet in der aliphatischen Gruppe durchaus keine Schwierigkeiten, aber auch ebensowenig besondere Vortheile.

Anders in der aromatischen Gruppe.

Hier scheint die Annahme der Tetraëderform für das Kohlenstoffatom ganz geeignet, die Streitfrage über die Structur des Benzols, welche erst neuerdings durch die grossen Arbeiten von Baeyer in den Mittelpunkt der chemischen Discussion gerückt worden ist, zum Austrag zu bringen.

Ich wählte zum Ausgangspunkte der Untersuchung die berühmte Benzolsynthese Berthelot's. Derselbe erhielt durch Erhitzen des Acetylengases Benzol gemäss der Gleichung

$3C_2H_2 = C_6H_6$ und bezeichnete demgemäss Benzol als „Triacetylen". Der Mechanismus dieses Condensationsprocesses auf Grundlage der Tetraëderkohlenstoffform erscheint als ein leicht verständlicher. Der Kern des Acetylenmoleküls erscheint dabei als eine dreiseitige Doppelpyramide, gebildet durch die Aneinanderlagerung zweier Tetraëder, an ihren beiderseitigen Basen. Der Zusammenhalt wird bewirkt durch die dreifache Bindung an den sechs Eckpunkten der Dreiecke $\alpha\gamma\delta$, während die beiden H an die beiden allein freigebliebenen Valenzorte β zu stehen kommen. Vide die Projection des Acetylens. Fig. 3.

Durch den Einfluss der Hitze wird eine der drei Bindungen (in der Figur die bei α) gelöst, und die beiden H rücken aus der

Fig. 3.

Fig. 4.

β-Stellung in die freigewordenen Valenzorte bei α, wodurch der Acetylenkern in den Kern des Äthylens übergeht, dessen beide Tetraëder nur mehr in einer Basiskante zusammenstossen, an deren Enden $\gamma\delta$ durch doppelte Bindung der Zusammenhang der beiden C vermittelt wird. Fig. 4.

Nach dieser Umformung ist das Acetylen zur Benzolcondensation befähigt. Dieselbe vollzieht sich in der Weise, dass sich drei Moleküle derart gruppiren, dass sie mit ihren stumpfen Ecken $\delta\delta$ zusammenstossen und mit ihren Basen ein reguläres Sechseck bilden, während die an der Peripherie liegenden freien Valenzorte sechs einfache Bindungen herstellen, wodurch der Zusammenhalt des sechsatomigen Kohlenstoffkernes bewirkt

wird, während die sechs H-Atome an die Valenzorte α gebunden bleiben. Vide die Projection des Benzolmoleküls. Fig. 5.

Bei der Gegenüberstellung unseres Tetraëderschemas und des Kekulé'schen Sechseckes fällt vor Allem auf, dass der alternirende Wechsel von drei einfachen mit drei doppelten Bindungen zwischen je zwei benachbarten C-Atomen, welcher von letzterem postulirt wird, in unserer Figur ganz ungesucht zum Vorschein kommt, nur dass hier jede Doppelbindung auch örtlich in zwei einfache zerlegt erscheint, deren eine an der Peripherie, die andere im Centrum des Sechseckes zu stehen kommt. Dadurch wird aber auch die leichte Verschiebbarkeit der Doppelbindungen, welche bei manchen chemischen Processen innerhalb des Benzols angenommen werden muss, erklärlich, indem dazu nur die Umsetzung der drei centralen Bindungen $C_1—C_2$, $C_3—C_4$, $C_5—C_6$ in $C_2—C_3$, $C_4—C_5$, $C_6—C_1$ erforderlich ist, welche, wie aus der Figur ersichtlich ist, ohne besondere molekulare Verschiebung der Atome realisirt werden kann. Ja, es würde damit auch das von Kekulé in letzter Zeit postulirte Oscilliren der Doppelbindungen im Ringe der C-Atome nicht so unzulässig erscheinen, wie es von der Mehrzahl der Chemiker auf Grund der alten Configuration angesehen wird, da hier diese Doppelbildungen wenigstens scheinbar an der Peripherie localisirt erscheinen, was eben eine fortwährende Hin- und Herschwankung derselben zwischen den C-Atomen als kaum zulässig erscheinen liess.

Fig. 5.

Zu einem überraschenden Resultat gelangt man, wenn man im Tetraëderschema die Mittelpunkte aller Nachbarkohlenstoffatome mit einander durch gerade Linien verbindet und überdies die Verbindungslinien jener C, welche auch durch eine centrale Bindung verknüpft sind, oder mit anderen Worten, welche zu demselben constituirenden Acetylen gehören, verdoppelt. Man

erhält so ein dem Tetraëderschema eingeschriebenes reguläres Sechseck, welches mit dem Kekulé'schen Schema nach Form und Bedeutung ganz identisch ist.

Das heisst aber: Das Kekulé-Schema erscheint als Abbreviatur des Tetraëderschemas, wobei nur die relative Lage der Mittelpunkte der C-Atome und die Existenz und Vertheilung der Bindungen zwischen denselben angedeutet wird, dagegen auf die Veranschaulichung der Gestalt der C-Atome und die Localisirung der die Doppelbindungen vermittelnden drei einfachen zu den sechs anderen hinzutretenden verzichtet ward.

Über eine neue allgemeine Reaction auf Stickstoff in organischen Substanzen

von

Prof. **Ed. Donath** in Brünn.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Jänner 1890.)

Kjeldahl's Methode zur Bestimmung des Stickstoffes in organischen Substanzen hat sich heute nahezu in allen Laboratorien schon eingebürgert, seitdem es durch einige Modificationen gelungen ist, dieselbe für fast alle Körpergruppen anzuwenden. Die bisher gegebenen Erklärungen für die dieser Methode zu Grunde liegenden allgemeinen Umsetzung stickstoffhältiger Substanzen sind jedoch wenig befriedigend und ich glaube, dass sich diese Umsetzung ungezwungener erklären lässt, wenn man sie vom Standpunkte des dritten thermo-chemischen Grundsatzes betrachtet, nach welchem eine jede chemische Veränderung, die sich ohne die Intervention einer fremden Kraft (Wärme, Electricität, Licht etc.) vollzieht, stets die Bildung derjenigen Körper anstrebt, die unter den vorhandenen Umständen die grösste Wärmemenge entwickeln.

Jede organische stickstoffhältige Substanz erleidet eben beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure eine mehr oder minder eingreifende Zersetzung. In Folge dessen werden die Gleichgewichtslagen aller Atome gestört und dieselben werden disponirter sein, neue Verbindungen einzugehen. Ist gleichzeitig, wie bei Kjeldahl's Verfahren, ein energisches Oxydationsmittel (Permanganat, Quecksilberoxyd etc.) zugegen, so werden Kohlenstoff und ein Theil des Wasserstoffs verbrannt, während die gewissermassen im Status nascens sich befindlichen Stickstoffatome mit der entsprechenden Anzahl der Wasserstoffatome zu demjenigen System sich vereinigen werden, bei dessen Ver-

bindung mit dem zersetzenden stabileren Körper, nämlich der Schwefelsäure, die grösste Wärmetönung erfolgen wird; dies ist, als die einfachste zusammengesetzte Basis, das Ammoniak. Ist dieses Raisonnemont nun richtig, dann muss jedoch umgekehrt, wenn die Zersetzung eines stickstoffhältigen organischen Körpers bei Gegenwart eines energischen Oxydationsmittels durch eine starke Basis erfolgt, der Stickstoff nicht in eine Verbindung mit Wasserstoff, sondern in eine Verbindung mit Sauerstoff als Säure übergehen und zwar in jene, durch deren Neutralisation mit der zersetzenden Basis ebenfalls wieder die grösste Wärmetönung erfolgt. Es könnte dies also entweder salpetrige Säure oder Salpetersäure sein, in welcher Form dann bei der geschilderten Zersetzung stickstoffhältiger organischer Substanzen der Stickstoff austreten müsste.

Die Neutralisationswärme der salpetrigen Säure gegenüber Kalilauge habe ich in dem diesbezüglich bisher competentesten Handbuche: „Julius Thomson's thermochemischen Untersuchungen“ nicht angegeben gefunden; wenn man aber einer gewissen, nicht der chemischen Constitution, sondern der Oxydationsstufe entsprechenden Analogie aus den bekannten Neutralisationswärmen der phosphorigen Säure und der Orthophosphorsäure einen Schluss auf die der salpetrigen und der Salpetersäure ziehen darf, so würde die Neutralisationswärme der salpetrigen Säure etwas grösser sein als die der Salpetersäure und es haben mir auch directe Versuche gezeigt, dass die als solche stark reducirend wirkende salpetrige Säure in alkalischer Lösung beim Kochen Permanganat nicht entfärbt. Es entspricht dies ganz dem Verhalten der Oxalsäure, welche bekanntlich zwar in saurer Lösung, nicht aber in alkalischer Permanganat reducirt, weil eben die Neutralisationswärme der Oxalsäure grösser ist, als die einer jeden anderen sich möglicherweise dabei bildenden organischen Säure. Bei der in Rede stehenden Zersetzung organischer Substanzen durch energische Oxydation in alkalischer Lösung sollte also der Stickstoff als salpetrige Säure auftreten.

Die Versuche, welche ich nun mit einer Anzahl von Substanzen, die den verschiedensten Körpergruppen angehörten, durchführte, haben nun diese Voraussetzungen nahezu vollständig bestätigt. Die gleich weiter genannten Substanzen wurden in

Mengen von 0·03—0·05 *g* (je nach dem Stickstoffgehalt) in kleine Kölbchen gebracht; 0·5 – 1 *g* gepulvertes Kaliumpermanganat und circa 15—20 *ccm* bei gewöhnlicher Temperatur vollständig gesättigter Kalilauge zugefügt und zum Kochen erhitzt, wobei nachträglich eventuell noch so viel Permanganat zugefügt wurde, bis auch beim Kochen die Flüssigkeit violett oder blaugrün gefärbt blieb. Dann wurde etwas abkühlen gelassen, die Flüssigkeit mit Wasser mässig verdünnt, wobei in Folge der Wasserbindung der concentrirten Lauge abermals Erwärmung eintrat, sodann durch Hinzufügung einiger Tropfen reinen Alkohols der Überschuss des Permanganates reducirt und vom ausgeschiedenen Mangansuperoxydhydrat abfiltrirt. Die Filtrate wurden nun durch Versetzen mit etwas frisch bereiteter Jodkaliumlösung und Ansäuern mit Salzsäure mittelst Schwefelkohlenstoff oder in bekannter Weise mit Jodzinkstärkelösung auf salpetrige Säure geprüft.[1]

Ausserdem wurde mit den obigen Filtraten die Prüfung mit Dipsenylamin in schwefelsaurer Lösung auf Sauerstoffsäuren des Stickstoffes im Allgemeinen, sowie mit Brucin und concentrirter Schwefelsäure auf Salpetersäure speciell vorgenommen. Diese Versuche ergaben, dass bei allen in dieser Richtung untersuchten Substanzen die Reactionen auf salpetrige Säure mit grösster Schärfe auftraten, dass alle, auch die für die Sauerstoffsäuren des Stickstoffes im Allgemeinen zutreffende Reaction mit Diphenylamin zeigten, während die Reaction auf Salpetersäure mit Brucin und Schwefelsäure nicht in allen Fällen, bei einigen Substanzen aber in besonderer Stärke eintrat. Die Oxydation erfolgte bei Steinkohle, Ferrocyankalium und sämmtlichen der aromatischen Gruppe angehörigen Substanzen bedeutend schwieriger und erforderte nebst grösseren Mengen des oxydirenden Permanganates auch längeres Kochen, demgemäss grössere Concentration der Kalilauge.

Die untersuchten Substanzen waren folgende:

---

[1] Selbstverständlich wurden alle benützten Reagentien vorher auf salpetrige Säure speciell, sowie auf Stickstoffsäuren im Allgemeinen geprüft. Als Ätzkali ist für die in Rede stehenden Zwecke nur das aus Alkohol gereinigte anwendbar.

1. Harnstoff,
2. Albumin,
3. Ferrocyankalium,
4. Amygdalin,
5. Indigotin,
6. Steinkohle,
7. Pepsin,
8. schwefelsaures Chinin,
9. Fuchsin,
10. Binitrobenzol,
11. Fropeölin,
12. Betaïn hydrochlor.,
13. Asparagin,
14. Ammoniumsulfat,
15. Caseïn,
16. Biebricher Scharlach,
17. Binitronaphthalin,
18. Naphtylamin,
19. Nitrosonaphtol,
20. Nitrotoluol.

Da dieselben sämmtlichen wichtigen Gruppen organischer Verbindungen angehören, so ist wohl der Schluss nicht unberechtigt, dass die beschriebene Oxydation mit Permanganat und concentrirter Kalilauge durch die hiebei erfolgende Bildung von salpetriger Säure eine neue, allgemeine, giltige Reaction auf Stickstoff in organischen Substanzen begründet.

Es scheint von der Constitution der Substanzen in erster Linie, als auch von der Concentration der die Zersetzung bedingenden Kalilauge abhängig zu sein, ob nicht ein Theil des Stickstoffes hiebei vollständig zu Salpetersäure oxydirt wird, und ich behalte mir durch diese vorläufige Mittheilung weitere Untersuchungen darüber vor, ob nicht wenigstens bei mehreren Körpergruppen die Überführung sämmtlichen Stickstoffes glatt in salpetrige Säure und demgemäss die quantitative Bestimmung desselben in dieser Form bewirkt werden kann.

Zur chemischen Zusammensetzung von *Molinia coerulea* (Mönch.) vom Königsberg bei Raibl

von

Georg Hattensaur.

Aus dem Laboratorium des Prof. Ed. Donath in Brünn.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Jänner 1890.)

Diese Pflanze gehört zu jenen Gramineen, welche in Europa die weiteste Verbreitung gefunden haben. Oborny in seiner „Flora Mährens und Schlesiens" (I, S. 147), Neilreich in der „Flora Nieder-Österreichs" (I, S. 70) und Maly in dessen „Enumeratio plantarum" (S. 11) erklären sie als ein in den betreffenden Kronländern, letzterer sogar für die ganze österreichisch-ungarische Monarchie äusserst verbreitetes Gras. Man trifft es aber auch nach Leunis' „Synopsis der Pflanzenkunde" (S. 1213) im ganzen Deutschen Reich häufig auf feuchten moorigen Wiesen und in solchen Wäldern an, wie es sich auch in Frankreich (Grenier et Gordon, Flore de France, III, p. 560), sowie im übrigen Mitteleuropa, nach Löhr bis weit im Norden des Continents vorfindet, woselbst es über die Birkengrenze (Blytt, Norges Flore, p. 140 und 1240) steigt.

Eine besondere Beachtung verdient jedoch das Vorkommen einer Varietät der genannten Pflanze, nämlich *Molinia coerulea* var. *altissima* vom Königsberg bei Raibl in Kärnthen, welcher bekanntlich auf Bleiglanz und Galmei abgebaut wird, und auf dem sie in einer Höhe von 1000 *m* und darüber vorkommt.

Es ist dort schon seit Langem bekannt, dass verschiedene Thiere, welche grössere Quantitäten dieses sonst unschädlichen Grases genossen, alsbald erkrankten und sogar verendeten wesshalb diese Pflanze bei der dortigen Bevölkerung allgemein als „böses Gras" angesprochen wird.

Auf Ansuchen des Herrn Prof. Ed. Donath war Inspector Habermann, der Leiter des dortigen ärarischen Bergbaues, so freundlich, einige Kilogramme der im October gesammelten Pflanze einzusenden, wofür ihm an dieser Stelle der beste Dank ausgesprochen werden soll.

Das Gras gelangte im lufttrockenen Zustande (Wassergehalt 16·765%) zur Analyse. Behufs Einäscherung wurde dasselbe auf einer Mahlmühle mit Stahlläufer zu feinstem Mehl zerrieben. 50 *g* dieses Grasmehles wurden mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Ammon zur Trockniss verdampft und der trockene Rückstand partienweise in einer Gasmuffel, und zwar in einer Platinschale verascht. Der Gesammtgehalt an Asche betrug 2·245% und ergab die Analyse derselben, welche nach den exactesten bekannten Methoden erfolgte, folgende Resultate gerechnet auf

	Gesammtasche	Gesammtpflanze
SiO_2	28·656%	0·646%
PbO	2·041	0·046
CuO	0·266	0·006
Fe_2O_3	1·419	0·032
MnO	0·222	0·005
ZnO	0·265	0·006
CaO	1·418	0·032
MgO	1·322	0·298
Gesammt-Alkalien	57·871	1·027
SO_3	2·528	0·057
P_2O_5	3·194	0·072
CO_2	0·798	0·018

Sowohl bei der quantitativen Untersuchung, als auch bei einer nach dem gleichen Veraschungsverfahren erhaltenen quantitativen Probe wurden die drei hier auftretenden aussergewöhnlichen Bestandtheile: Blei, Kupfer und Zink durch alle ihre charakteristischen Special-Reactionen erkannt.

Bezüglich des Auftretens dieser drei genannten Bestandtheile in Pflanzenaschen wurde das des Bleies von W. Knop (Chem. Centralbl., 1855, S. 425) bestritten und Gorup-Besanez, der eigene Versuche über die Aufnahmsfähigkeit der pflanzlichen Organismen höherer Ordnung für schwere Metalle, speciell Blei,

Kupfer und Zink anstellte (Jahresber., 1863, S. 610) hat in den in dieser Richtung cultivirten Pflanzen speciell Blei als nicht nachweisbar gefunden.

Dem entgegen stehen allerdings die Beobachtungen von Forchhammer (Compt. rend. 55, p. 430; Jahresber. 1862, S. 118) und von Chevallier (Journ. de chim. medic. Paris [3] IV, p. 602), welch' letzterer in Pflanzen, die in mit den betreffenden Präparaten gedüngten Böden, sowie auch in den in einer Bleiweissfabrik gezogenen Pflanzen Blei nachwies.

Durch die nun vorliegende Untersuchung dürfte die, unter Umständen sogar beträchtliche Aufnahmsfähigkeit von Pflanzen gegenüber Blei endgiltig erwiesen sein.

Um einen Vergleich der Gesammtzusammensetzung obgenannter Pflanze mit derjenigen von Exemplaren, welche auf normalen Böden gewachsen sind, ziehen zu können, wurden auch die anderen, in üblicher Weise bei Pflanzen bestimmten Bestandtheile nach bekannten Methoden ermittelt und ergaben sich zu

Rohfaser	36·367%
Rohproteïn (N×6·25)	6·175
Rohfett	2·070
Asche	2·245
Stickstofffreie Extractivstoffe	53·143
Durch Wasser extrahirbar: Anorganische Salze	1·768
Organische Substanzen	11·911

Die Untersuchung von auf normalem Boden in Mähren gewachsenen *Molinia coerulea*, sowie von Anderen, auf dem Königsberg vorkommenden Pflanzen, werde ich seinerzeit mittheilen.

III. SITZUNG VOM 23. JÄNNER 1890.

Der Secretär legt das Heft X. (December 1889), Schlussheft des X. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Die Commission für das Zweihundertjährige Jubiläum der Mathematischen Gesellschaft in Hamburg übermittelt die Einladung zu der am 15. Februar d. J. stattfindenden feierlichen Sitzung dieser Gesellschaft.

Das c. M. Herr Prof. G. v. Escherich in Wien übersendet eine Abhandlung von Dr. A. Schwarz, betitelt: „Zur Theorie der reellen linearen Transformationen und der Lobatschefsky'schen Geometrie".

Der Secretär legt eine eingesendete Abhandlung des Herrn Edmund Jüssen in Wien: „Über pliocäne Korallen von der Insel Rhodus" vor.

Ferner legt der Secretär ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität von Herrn Edmund Poppy, Ingenieur in Wien, vor, mit der Aufschrift: „Abhandlung über die Theorie selbstthätiger Ventile, mit besonderer Rücksicht auf das vom Verfasser erfundene und patentirte Ventil-System und dessen Anwendung bei der Construction schnell gehender Pumpen, Gebläse und Compressoren".

Das c. M. Prof. Victor v. Ebner in Wien überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: „Strittige Fragen über den Bau des Zahnschmelzes".

Herr Dr. L. v. Hepperger, Privatdocent für Astronomie an der k. k. Universität zu Wien, überreicht eine Abhandlung betitelt: „Integration der Gleichungen für die Störungen der Elemente periodischer Kometen von geringer Neigung durch die Planeten Erde, Venus und Mercur".

Über die Einwirkung von Anilin auf Benzolhexachlorid

von

P. Mohr.

Aus dem Laboratorium für angewandte medicinische Chemie des Prof. W. F. Loebisch an der k. k. Universität in Innsbruck.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Jänner 1890.)

Das Additionsproduct von Benzol und Chlor, das Benzolhexachlorid, $C_6H_6Cl_6$, ist bis jetzt als Ausgangspunkt synthetischer Versuche nur selten benützt worden. Das Verhalten desselben gegen alkoholische Kalilauge, durch die es glatt in das gewöhnliche unsymmetrische Trichlorbenzol und 3 Moleküle Salzsäure gespalten wird, machten es wünschenswerth, die Einwirkung organischer Basen auf dasselbe kennen zu lernen.

Als eine solche wurde das Anilin versucht.

Das zu den nachfolgenden Versuchen benützte Benzolhexachlorid vom Schmelzpunkte 157° stellte ich dar durch Einleiten von trockenem Chlorgas in gut gekühltes Benzol vom Siedepunkte 80—85° bei directem Sonnenlicht. Die Bildung des Benzolhexachlorides geht leicht von statten. Schon während des Einleitens schieden sich an den Wandungen des Glaskolbens dicke Krusten des Chlorids ab. Wird von diesen nach längerem Stehen, wobei weitere Abscheidung erfolgt, die Flüssigkeit abgegossen und in diese neuerdings Chlor eingeleitet, so erhält man eine weitere Abscheidung des Additionsproductes, so dass die Ausbeute im Allgemeinen als sehr gute bezeichnet werden muss. Durch öfteres Umkrystallisiren aus Benzol erhält man es in wohlausgebildeten Krystallen, die bei 157° schmelzen.

Als Vorversuch wurde ein Gemenge von 1 Molekül Benzolhexachlorid und 4 Molekülen Anilin (rein) am Rückflusskühler im Ölbade längere Zeit erhitzt. Das Benzolhexachlorid

löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht in Anilin. Schon nach kurzem Erhitzen des Reactionsgemisches schieden sich im Kolbenhalse Krystalle ab, welche bei 192° schmolzen und als salzsaures Anilin erkannt wurden. Es wurden nun gewogene Mengen, 1 Molekül Benzolhexachlorid und 12 Moleküle Anilin (= dem vierfachen Gewichte des Benzolhexachlorids) im zugeschmolzenen Glasrohre 4—6 Stunden bei einer Temperatur von 130° erhitzt. Nach dem Erkalten der Röhre enthält dieselbe eine braungelbliche krystallinische Masse. Beim Öffnen derselben ist kein Druck vorhanden. Die Krystalle wurden mit Chloroform ausgekocht, wodurch salzsaures Anilin ungelöst blieb und nur Anilin, unzersetztes Benzolhexachlorid und die entstandene neue Verbindung in Lösung blieben. Das unzersetzte Benzolhexachlorid schied sich aus der Lösung in Chloroform nach einigem Stehen von selbst ab. Es wurde abfiltrirt und das Filtrat der freien Verdunstung überlassen. In dem Maasse als Chloroform verdunstete, schieden sich aus dem Rückstande kleine, kupferrothe, metallisch glänzende Kryställchen aus, welche in Alkohol unlöslich waren und daher vom Anilin durch Waschen mit Alkohol getrennt werden konnten. Die Ausbeute an der neuen Verbindung war jedoch eine sehr geringe.

Da es mir den Eindruck machte, dass die rothen Krystalle sich möglicherweise nach Zutritt der Luft erst ausserhalb des zugeschmolzenen Rohres gebildet hatten, versuchte ich ein zweites Mal einen anderen Weg zur Isolirung. Es wurde der Röhreninhalt diesmal mit Äther am Rückflusskühler längere Zeit hindurch digerirt; aus der ätherischen, durch Filtration vom salzsauren Anilin getrennten Lösung schieden sich nach kurzem Stehen an den Wandungen des Gefässes schöne rothe Krystalle aus. Am nächsten Tage hatten sich aus dem Filtrate wieder die oben erwähnten Krystalle abgeschieden. Dies fand im Filtrate drei- bis viermal statt, wonach keine Ausscheidung der fraglichen Substanz mehr erfolgte. Doch betrug die Gesammtmenge der so gesammelten Krystalle auch nicht mehr, wie die aus der Chloroformlösung erhaltenen, d. i. circa 0·5% des verwendeten Benzolhexachlorids. Wie spätere Erfahrungen lehrten, bildete sich der Körper nach monatelangem Stehen im zugeschmolzenen Glasrohre auch in der Kälte in etwa der gleichen Menge. Zur weiteren

Reinigung wurde der Körper mit 96% Alkohol, in welchem er sich nur in Spuren löst, so lange ausgekocht, bis sich das Filtrat noch braun färbte.

Es blieben auf dem Filter ziegelrothe, seideglänzende Blättchen zurück, welche, auf dem Kupferdrahtnetz geprüft, noch die Chlorreaction zeigten. Ein Versuch, den Chlorgehalt der Verbindung nach Carius zu bestimmen, ergab eine minimale Menge von Chlorsilber, so dass das Chlor der Substanz nur als Verunreinigung anhaftend betrachtet werden musste. Zur weiteren Reinigung des Körpers wurde derselbe in Chloroform gelöst, mit Alkohol gefällt und dieses Verfahren so oft wiederholt, bis eine Probe der Substanz keine Chlorreaction mehr gab. Letzteres wird etwas rascher erreicht, wenn man die durch Alkohol gefällten Krystalle im Soxhlet mit Benzol extrahirt. Aus der übersättigten Benzollösung scheiden sich beim Stehen die Krystalle aus, ein weiterer Theil derselben kann aus der Lösung in Benzol durch Verdampfen des letzteren oder durch Fällen mit Alkohol gewonnen werden. Die ursprünglich mit kupferrother Färbung sich ausscheidenden Krystalle werden im Verlaufe der Reinigung immer heller, so dass sie schliesslich eine der Mennige sehr ähnliche Färbung annehmen. Unter dem Mikroskope erscheinen dieselben in Form rhombischer und hexagonaler Tafeln von goldgelber Farbe.

Die reinen Krystalle schmelzen bei 242° unc., nachdem sie sich schon bei 238° unc. zu bräunen anfangen. Sie sind leicht löslich in Chloroform, Benzol, Toluol und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Aceton, Äther und Ligroin, unlöslich in Alkohol und Wasser.

Die Elementaranalyse des sehr schwer verbrennlichen Körpers wurde im offenen Rohre, im Sauerstoffstrome mit vorgelegter metallischer Kupferspirale ausgeführt.

I. 0·2437 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·7246 *g* Kohlensäure und 0·1342 *g* Wasser.

II. 0·2262 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·6709 *g* Kohlensäure und 0·1222 *g* Wasser.

III. 0·1967 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas bei 704·38 *mm* Barometerstand und 15° C. 18 cm^3 Stickstoff.

IV. 0·2344 *g* bei 100° C. getrockneter Substanz nach Kjeldahl behandelt, brauchten zur Neutralisation des abgetriebenen Ammoniaks 1·82 cm^3 Normalschwefelsäure = 0·0255 *g* N.

V. 0·2581 *g* bei 100° C. getrockneter Substanz nach Kjeldahl behandelt, brauchten zur Neutralisation des abgetriebenen Ammoniaks 1·96 cm^3 Normalschwefelsäure = 0·0274 *g* Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden					Berechnet für $C_{24}H_{21}N_3$
	I	II	III	IV	V	
C....	81·08	80·88	—	—	—	82·05
H ...	6·11	6·00	—	—	—	5·98
N ...	—	—	9·89	10·91	10·64	11·96.

Demnach ist der neu entstandene Körper nach seiner elementaren Zusammensetzung

$$C_{24}H_{21}N_3 = C_6H_3\begin{cases} C_6H_5NH \\ C_6H_5NH \\ C_6H_5NH \end{cases}$$

ein Triphenylimidbenzol, analog der Zusammensetzung des Trichlorbenzols $C_6H_3Cl_3$. In einigen Verbindungen bezeichnet A. W. Hofmann (siehe später) die Gruppe C_6H_5NH als Phenylamidin, demgemäss könnte man die obige Verbindung auch als Triphenylamidinbenzol bezeichnen.

Behandelt man die Substanz mit concentrirter Salzsäure oder Salpetersäure in der Kälte, so erfährt sie Zersetzung; ein Theil löst sich in den Säuren mit rothvioletter Farbe, während sich gleichzeitig amorphe schwarze Körnchen abscheiden. Schüttelt man die Lösung mit Chloroform, so geht der gelöste Körper in dieses über und färbt es ponceauroth mit grünem Reflex. In Eisessig löst sich die Substanz in der Kälte in minimaler Menge, beim Erhitzen entsteht eine braune Lösung, aus der durch Zusatz von viel Wasser wieder die ursprüngliche Substanz abgeschieden wird.

Wird das Triphenylimidbenzol mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so entsteht nach längerem Kochen bei circa 170°

eine tief dunkelblau gefärbte Lösung, während sich gleichzeitig Kohlensäure und schwefelige Säure abspalten; bei 230° trat vollständige Zersetzung ein. Verdünnt man die bei 170° erhaltene Lösung mit Wasser, so erhält man eine tief dunkelblaue Flüssigkeit, welche im auffallenden Lichte kupferrothen Reflex zeigt. Versetzt man die blaue Flüssigkeit mit Kalilauge im Überschuss, so erhält man eine blauviolette Lösung mit ziegelrothem Reflex. Diese Färbung tritt schon bei Neutralisation ohne etwaige Ausscheidung einer Substanz ein. Durch Ausschütteln mit verschiedenen Lösungsmitteln konnte weder der rothe, noch der blaue Farbstoff isolirt werden. Die Bildung einer Sulfonsäure konnte nicht constatirt werden. Durch Behandeln mit Zinkstaub und Salzsäure, Zinn und Salzsäure oder durch Schwefelwasserstoff wird die tief dunkelblaue Lösung reducirt und entfärbt. Ebenso gelingt es, durch Kochen mit Zinkstaub und Kalilauge die rothgefärbte Lösung zu reduciren und zu entfärben, doch musste auf eine Untersuchung des Reductionsproductes verzichtet werden, da in beiden Fällen beim Zutritt von Luft sofort die frühere Färbung wiederum auftrat.

Beim Kochen mit Kalilauge erleidet der rothe Körper keine Zersetzung.

Bei der Oxydation des rothen Körpers mit Schwefelsäure und übermangansaurem Kalium fand unter Auftreten von Isocyan- und Nitrobenzolgeruch vollständige Zersetzung statt. Dieselben Erscheinungen waren auch bei der Oxydation in alkoholischer Lösung wahrzunehmen.

Die Bildung des Triphenylimidbenzols aus Benzolhexachlorid und Anilin bietet insoferne auch theoretisches Interesse, als bei der analogen Reaction in der aliphatischen Reihe, namentlich bei der Einwirkung von Anilin auf Chloroform nach A. W. Hofmann[1] nicht etwa die erwartete Verbindung

$$CH \begin{cases} C_6H_5NH \\ C_6H_5NH \\ C_6H_5NH \end{cases}$$

[1] Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, 1858, S. 354.

entsteht, sondern diese nur als Zwischenproduct möglich ist, welches alsogleich in Methenyldiphenyldiamin und Anilin zerfällt

$$CH \begin{cases} C_6H_5NH \\ C_6H_5NH \\ C_6H_5NH \end{cases} = CH \begin{cases} NHC_6H_5 \\ NC_6H_5 \end{cases} + C_6H_5NH_2.$$

Hingegen ist die Bildung des Äthylendiphenyldiamins $C_2H_4(NHC_6H_5)_2$ aus Äthylenbromid und Anilin,[1] sowie die analoge Entstehung des Methylendiphenylamins[2] eine ganz glatte.

Bei der Bildung des Triphenylimidbenzols aus Benzolhexachlorid und Anilin könnte man annehmen, dass zunächst wie bei der Einwirkung von Kalilauge auf Benzolhexachlorid 3 Moleküle Salzsäure abgespalten werden, so dass Trichlorbenzol, $C_4H_3Cl_3$, übrig bleibt, welches in Wechselwirkung mit dem Anilin zu der obigen Verbindung, unter weiterer Abspaltung von 3 Molekülen Salzsäure, die sich mit dem Anilin zu salzsaurem Anilin verbinden, führt. Doch zeigt die geringe Ausbeute, dass diese Reaction sich nur in einem kleinen Theile des Reactionsgemisches vollzieht.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Herrn Prof. Dr. Loebisch für die freundliche Unterstützung bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit meinen Dank auszusprechen.

---

[1] A. W. Hofmann, ibid. 1859, S. 388.

[2] Lermontoff, Bericht der deutschen chem. Gesellschaft, Bd. 7, S. 1255.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCIX. Band. II. Heft.

ABTHEILUNG II b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

IV. SITZUNG VOM 6. FEBRUAR 1890.

Der Vorsitzende gedenkt in warmen Worten des Verlustes, welchen die kaiserliche Akademie und speciell diese Classe durch das am 29. Jänner d. J. erfolgte Ableben des correspondirenden Mitgliedes Prof. Dr. Melchior Neumayr in Wien erlitten hat.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Der Secretär legt das erschienene Heft VIII—X (October bis December 1889) des 98. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte vor.

Herr G. C. Schmidt in Basel übersendet eine Abhandlung: „Über die Volumänderung beim Lösen von Salzen in Wasser".

Der Secretär legt ein versiegeltes Schreiben von Herrn J. Richard Harkup in Krems a. D. behufs Wahrung der Priorität vor, welcher angeblich eine Beschreibung seiner Erfindung hinsichtlich einer neuartigen Schiesspulverladung für alle Arten von Schusswaffen enthält.

Das w. M. Herr Prof. J. Loschmidt überreicht eine im physikalisch-chemischen Laboratorium der k. k. Wiener Universität von Herrn Dr. James Moser ausgeführte Arbeit: „Vergleichende Beobachtung von Inductionscapacität und Leitungsfähigkeit evacuirter Räume".

Herr Prof. Loschmidt überreicht ferner: Sechs Mikrophotographien einiger für die Lehre von den Ton-

empfindungen wichtiger Organe des Ohres, welche von Herrn Dr. Tomas Albarracin aus Chile in dem physikalisch-chemischen Laboratorium der Wiener Universität unter der Leitung des Herrn Dr. Moser ausgeführt worden sind.

Das w. M. Herr Prof. Wiesner überreicht eine Abhandlung des Herrn Dr. E. Heinricher, Professor an der k. k. Universität zu Innsbruck, welche den Titel führt: „Über einen eigenthümlichen Fall von Umgestaltung einer Oberhaut und dessen biologische Deutung“.

Das w. M. Herr Hofrath G. Tschermak berichtet über eine Arbeit des Herrn Prof. Dr. Friedrich Becke in Czernowitz: „Über die Ursache der Tetartoëdrie des Dolomit“.

Herr Dr. J. Schaffer, Privatdocent und Assistent am histologischen Institute der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung, betitelt: „Die Färbung der menschlichen Retina mit Essigsäurehämatoxylin“.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Direccion General de Estadistica de la Provincia de Buenos Aires, Censo Agricolo-Pecuario de la Provincia de Buenos Aires. Levantado en el mes de octubre de 1888. Buenos Aires, 1889; 8°.

Von dem auswärtigen Ehrenmitgliede M. Charles Hermite eingesendet:

Institut de France. Académie des Sciences, Discours de M. Hermite, Président, lu dans la séance publique annuelle le 30 décembre 1889. Paris, 1889; 4°.

Université de France. Académie de Paris, Inauguration de la Nouvelle Sorbonne par le Président de la République le 5 août 1889. Paris, 1889; 4°.

V. SITZUNG VOM 13. FEBRUAR 1890.

Der Secretär legt das erschienene Heft VIII—X (October-December 1889) des 98. Bandes, Abtheilung III der Sitzungsberichte vor.

Das w. M. Herr Hofrath Dr. L. Schmarda übersendet eine Abhandlung von Dr. Alfred Nalepa, Professor an der k. k. Lehrerbildungsanstalt in Linz, betitelt: „Zur Systematik der Gallmilben“.

Das w. M. Herr Director E. Weiss überreicht eine Abhandlung, betitelt: „Bahnbestimmung des Meteors vom 23. October 1889, von Prof. G. v. Niessl in Brünn.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

K. k. Ackerbau-Ministerium, Bilder von den Kupferkies-Lagerstätten bei Kitzbühel und den Schwefel-Lagerstätten bei Swoszowice. Nach der Natur aufgenommen von den k. k. Bergbeamten, redigirt von Ministerialrath F. M. v. Friese. Herausgegeben auf Befehl Sr. Excellenz des Herrn Ackerbau-Ministers Julius Grafen Falkenhayn. (Mit 78 Lagerstätten-Bildern.) Wien, 1890; 4°.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCIX. Band. III. Heft.

ABTHEILUNG II. b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

VI. SITZUNG VOM 6. MÄRZ 1890.

Die Nachricht über das am 24. Februar d. J. in Prag erfolgte Ableben des wirklichen Mitgliedes Herrn Hofrathes Prof. Dr. Victor Leopold Ritter v. Zepharovich wurde in der Gesammtsitzung der kaiserlichen Akademie vom 27. Februar zur Kenntniss genommen und der Theilnahme an diesem Verluste Ausdruck gegeben.

Der Secretär legt das erschienene Heft VIII—IX (October—November 1889) des 98. Bandes, Abtheilung II. a. der Sitzungsberichte vor.

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr übersendet eine Abhandlung von Ottokar Ječek in Prag: „Über die Reihenumkehrung".

Das c. M. Prof. Rich. Maly in Prag übersendet eine Abhandlung von Dr. John J. Abel aus dem medicinisch-chemischen Laboratorium in Bern, betitelt: „Bestimmung des Moleculargewichtes der Cholalsäure, des Cholesterins und des Hydrobilirubins nach der Raoult'schen Methode."

Das c. M. Herr Hofrath Dr. A. Bauer übersendet eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz, betitelt: „Zur Kenntniss des Ammelins", von A. Smolka und A. Friedreich.

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Innsbruck übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: „Einige Sätze über die Function $C_n^\nu(x)$."

Herr Prof. Dr. J. Puluj in Prag übersendet eine Abhandlung „Über die Temperaturmessungen im Bohrloche zu Sauerbrunn".

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Über die Unzulässigkeit der Poisson'schen Theorie des Schiffsmagnetismus und über die Hypothese, welche derselben zu Grunde liegt", von Prof. V. v. Giaxa an der k. k. nautischen Schule in Lussinpiccolo.
2. „Zur Theorie der elektrischen Gasentladungen", von Dr. Friedrich Wächter in Wien.

3. „Über allgemeine Strahlencongruenzen und Normalensysteme“, von Emil Waelsch, Assistent an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.
4. Über eine algebraische Theorie der Schaaren nicht-adjungirter Berührungscurven, welche zu einer algebraischen Curve gehören“, von Wilhelm Weiss, Assistent an derselben Hochschule.
5. „Beweis einer der harmonischen Punktreihe im Kreise zukommenden Eigenschaft“, von Jacob Zimels in Brody.

Das w. M. Herr Hofrath Director J. Hann überreicht eine Abhandlung von Dr. M. Margules in Wien: „Über die Schwingungen periodisch erwärmter Luft“.

Herr Anton Handlirsch in Wien überreicht den fünften Theil seiner „Monographie der mit *Nysson* und *Bembex* verwandten Grabwespen“.

Herr Dr. Max Mandl in Wien überreicht eine Abhandlung: „Über eine das Jacobi'sche Symbol darstellende Determinante“.

Herr stud. med. Alois Lode, Demonstrator am physiologischen Institute der k. k. Universität in Wien, übersendet eine von ihm an diesem Institute ausgeführte Arbeit, betitelt: „Beiträge zur Anatomie und Physiologie des Farbenwechsels der Fische“.

Herr Dr. Rudolf Benedikt in Wien überreicht eine Abhandlung: „Über Schmidt's Verfahren zur Umwandlung von Oxalsäure in feste Fettsäuren“.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Ludwig C. Arbeiten aus der physiologischen Anstalt zu Leipzig. Jahrgang 1888 und 1889. Leipzig, 1889; 8⁰.

Museo Nacional de Buenos Aires: G. Burmeister, Los Caballos fosiles de la Pampa Argentina. (Suplemento.) — Die fossilen Pferde der Pampasformation. (Nachtrag.) — Text spanisch und deutsch. (Mit Taf. IX—XII.) Buenos Aires, 1889; Fol.

Über die Volumänderung beim Lösen von Salzen in Wasser

von

G. C. Schmidt.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Februar 1890.)

Durch die Arbeiten von P. Kremer, Gerlach, Schiff, Kohlrausch und vielen Anderen hat die Literatur über die specifischen Gewichte von Salzlösungen einen beträchtlichen Umfang gewonnen. Als wichtigstes wissenschaftliches Ergebniss, das die Versuche zu Tage gefördert, ist wohl die Thatsache zu bezeichnen, dass beim Lösen eines Salzes in Wasser eine Volumverminderung eintritt, oder mit anderen Worten ausgedrückt, dass das Volumen der Lösung stets ein kleineres ist, als die Summe der Volumina von Salz und Wasser vor dem Acte der Lösung. Ausnahme hiervon bildet bei wasserfreien Salzen einzig und allein das salzsaure Ammoniak, welches beim Lösen sein Volum vermehrt, ferner die Überjodsäure, die weder Ausdehnung noch Zusammenziehung beim Lösen zeigt.

Ebenso wie beim Lösen der Salze in Wasser, so tritt auch eine Volumverringerung beim Verdünnen wässeriger Lösungen mit Wasser ein. Ein Beispiel, das ich „Gerlach, Sammlung der specifischen Gewichte von wässerigen Salzlösungen"[1] entnehme, wird genügen, um diese Erscheinung zu veranschaulichen.

Falls keine Verdichtung einträte, müsste

eine	25%ige	Kochsalzlösung	25°	Baumé	zeigen
„	20	„	„	20	„	„
„	15	„	„	15	„	„
„	10	„	„	10	„	„
„	5	„	„	5	„	„
„	0	„	„	0	„	„

[1] Sammlung von specifischen Gewichten, Fresenius Zeitschrift, Bd. VIII, S. 274.

es zeigt aber bei 15° C.

eine 25%ige Kochsalzlösung	23°60 Baumé		
		...4·40	
„ 20 „ „	19°20 „		
		...4·56	
„ 15 „ „	14°64 „		
		...4·64	
„ 10 „ „	10°		
		...4·88	
„ 5 „ „	5°12 „		
		...5·12	
„ 0 „ „	0°00 „		

Man ersieht also aus diesem Beispiel sehr deutlich, dass beim Vermischen einer concentrirten Lösung mit Wasser wirklich Verdichtung stattfindet und keineswegs das arithmetische Mittel der Araeometergrade resultirt. Eine 20%ige Kochsalzlösung von 19°2 B. mit gleichen Gewichtstheilen Wasser verdünnt, zeigt am Araeometer nicht $\frac{19\cdot 2}{2} = 9°6$ B., sondern 10 B.

Man ersieht ferner, wie mit gleichmässig wachsendem Procentgehalt, die Differenzen der Araeometergrade abnehmen; es müssen daher beim Vermischen von gleichweit entfernten Concentrationsgraden die Verdichtungen umso grösser sein, je verdünnter die resultirende Lösung ist. Es geht hieraus hervor, dass das Volumen der Salzmolekel in verdünnten Lösungen kleiner sein muss, als in den concentrirten. Und dies ist auch thatsächlich der Fall.

Das Molekularvolum eines Salzes in der Lösung ist gleich

$$V = \frac{aq + \alpha}{d} - \frac{aq}{\partial} \text{ und } \partial = 1 \quad V = V_1 \text{ Lösung} - V_{2\,Aq},$$

wo α das Molekulargewicht des wasserfreien Salzes, aq die auf ein Molekel des Salzes berechnete Menge Wasser, d die Dichte ist. Um aq aus der Lösung, deren Procentgehalt (p) an wasserfreiem Salz bekannt ist, zu berechnen, haben wir die Proportion

$$p : 100 - p = \alpha : x$$

$$x = \frac{(100-p)\alpha}{p} = aq.$$

Berechnet man das Molekularvolum eines Salzes nach der eben entwickelten Formel, so findet man, dass dieses mit abnehmendem Procentgehalt abnimmt, und zwar sich einem Grenzwerth nähert, der bei weiterer Verdünnung constant bleibt. Das Molekularvolum von Kaliumchlorid, berechnet aus der bei 18° C. gefundenen Dichte,[1] ist:

[1] Es wurden hauptsächlich die Dichtebestimmungen von Kohlrausch, Wiedemann's Annalen, Bd. V, S. 1 benutzt.

d(KCl) 1·945—1·995 Schiff $V' = 37 \cdot 3$

Percent-gehalt	Dichte	Molekular-volum
24%	1·1638	34·95
20	1·1335	31·32
15	1·0978	30·26
10	1·0637	30·06
5	1·0308	30·02
4	1·0245	30·00
3	1·0183	29·98
2	1·0121	29·97
1	1·0059	29·97

Ähnlich beim Zucker, dessen Dichte Gerlach[1] über sehr weite Temperaturgrenzen mit der grössten Genauigkeit bestimmt. Die Dichte bezieht sich auf Wasser von 17·5° C. = 1 gesetzt.

Percent-gehalt	Dichte	Molekular-volum
1%	1·003880	209·83
2	1·007788	209·85
3	1·011725	209·88
4	1·015691	209·91
5	1·019686	209·95
10	1·040104	210·13
15	1·061278	210·35
20	1 083234	210·60
25	1·105995	210·92
30	1·129586	211·22
40	1·179358	211·97
50	1·232748	214·49
75	1·383342	215·67

Dieselbe Erscheinung findet man bei vielen anderen Körpern, das Molekularvolum nähert sich einem Werth, der bei weiterer Verdünnung constant bleibt. Der Grund dieser Erscheinung liegt in dem Zerfall der Körper, beim Chlorkalium in die Jonen Kalium und Chlor, beim Zucker in dem Zerfall grösserer Molekularcomplexe in das Molekel $C_{12}H_{22}O_{11}$. Sobald die Körper vollkommen gespalten sind, wird eine weitere Verdünnung keinen Einfluss mehr auf das Molekularvolum haben können.

[1] Sammlung von specifischen Gewichten. Fresenius Zeitschrift, Bd. VIII, S. 279.

Arrhenius[1] hat darauf hingewiesen, dass beim Molekularvolum eines Salzes, dessen Jonen in der Lösung vollkommen von einander getrennt sind, additive Eigenschaften hervortreten müssten. Wenn man zu einem Liter Wasser eine kleine Menge Salz, dessen Jonen in der Lösung als vollkommen von einander unabhängig gedacht werden, zusetzt, so wird das Volumen dadurch geändert. Sei x die zugesetzte Menge des einen Jons und y diejenige des anderen Jons, so wird das Volumen in erster Annäherung gleich $(1+ax+by)$ Liter sein, wo a und b Constanten. Da die Jonen von einander dissociirt sind, so wird natürlich die Constante a des einen Jons von der Natur des andern Tons unabhängig sein. Haben wir ein anderes Salz, das auch vollkommen dissociirt ist, so ist dessen Volum $(1+cs+dt)$ Liter, wo c und d wiederum Constanten sind. Das Molekularvolum des Salzes wird also, da dann x und y, s und t gleich dem Gewicht der betreffenden Atome werden, gleich $a+b$, $c+d$ werden. Enthalten beide Salze ein gleiches Jon, so wird $a=c$ oder $b=d$, das heisst $a-c$ oder $b-d$ constant.

In der That verhalten sich alle Salze, die vollständig dissociirt sind, oder diesem Zustande nahe sind, so wie die Theorie es verlangt.

Die Berechnung der Molekularvolumina ist mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Selbst den genauesten Dichtebestimmungen dürfte ein Fehler von $\pm 0 \cdot 0002$ anhaften, rechnet man dazu noch die Ungenauigkeiten, die bei der graphischen Interpolation gar nicht zu vermeiden sind, so dürften die Angaben höchstens bis auf $\pm 0 \cdot 0003$ sicher sein. Welchen Einfluss eine Differenz von $0 \cdot 0003$ aber auf die Berechnung des Molekularvolums haben kann, möchte ich an einem Beispiele zeigen. Ist die Dichte von Na_2SO_4 in 5% Lösung $1 \cdot 0453$, so ist das Molekularvolum 19, ist die Dichte dagegen $1 \cdot 0450$, $19 \cdot 73$; also ein recht erheblicher Unterschied. Wenn man die specifischen Gewichte gleich concentrirter Lösungen verschiedener Forscher vergleicht, so findet man häufig beträchtliche Differenzen, sogar in der dritten Decimale, so dass man unentschieden ist, welchem Werth man den Vorzug geben soll. Anfangs suchte ich die verschiedenen Dichtebestimmungen zu vergleichen, um daraus einen

[1] Zeitschrift, physik.-chem., I, S. 643.

Mittelwerth abzuleiten, da ich aber allzusehr geneigt war, den Werth herauszurechnen, welcher der Theorie am besten entsprach, so entschloss ich mich, die Bestimmungen von Kohlrausch[1] zu benützen, da diese ja die Grundlage bilden für die wichtige Arbeit, in der jener Forscher zeigte, dass das Leitungsvermögen eine additive Eigenschaft sei. Die specifischen Gewichte, welche theils von Kohlrausch selbst, theils von Schleiermacher und Pollinger durch den Gewichtsverlust eines Glaskörpers unter den nöthigen Correctionen bestimmt und auf Wasser von 4° bezogen, sind wohl in der vierten Decimale bis auf fünf Einheiten als sicher anzusehen. Wenigstens habe ich beim Vergleich der Bestimmungen von Kohlrausch mit denen von Kremer und Gerlach keine grösseren Differenzen finden können. Nur beim Natriumjodid beträgt sie eine Einheit der dritten Decimale. Das specifische Gewicht der meisten untersuchten Körper bezieht sich auf die Temperatur von 18° C., von einigen, bei denen ein Vergleich mit schon bei 15° gemachten Bestimmungen wünschenswerth war, auf 15° C.; die letzten habe ich mit Hilfe der Ausdehnungscoëfficienten von Gerlach auf 18° C. umgerechnet.

In nachfolgender Tabelle findet man das Molekularvolum einer ganzen Reihe Salze, nebst ihren Dichten — 5% Lösung — aus denen das Molekularvolum berechnet worden.

	Dichte 5% $t = 18°$ C.	Molekularvolum
KCl	1·0308	30·02
KT	1·0369	47·8
KBr	1·0357	37
KNO_3	1·0305	41·69
$KC_2H_3O_2$ ...	1·0224	54·38
K_2SO_4	1·0395	48·69
NaCl	1·0345	19·49
NaJ	1·0389	37·7
$NaNO_3$	1·0327	31·20
Na_2SO_4	1·0453	19
$NaC_2H_3O_2$ ..	1·0246	43·66
LiCl	1·0274	19·82
LiJ	1·0361	40·69
NH_4Cl	1·0142	38·51
NH_4T	1·0308	58·21
NH_4NO_3 ...	1·0190	50·19
$BaCl_2$	1·0445	30·76
$Ba(NO_3)_2$ ...	1·0340	56·65
$CuCl_2$	1·0409	15·89
$Cu(NO_3)_2$ ...	1·0387	41·74
$SrCl_2$	1·0443	24·01
$Mg(NO_3)_2$ ..	1·0378	40·3

[1] Wiedemann's Ann., 6, 167. (1879).

Wie man aus der Tabelle sieht, ist die Differenz KCl—NaCl, KNO_3—$NaNO_3$, KJ—NJ, $KC_2H_3O_2$—$NaC_2H_3O_2$ constant gleich ungefähr 10. Ebenso ist die Differenz K_2SO_4—Na_2SO_4 = 19·69, also sehr nahe gleich zweimal 10. Ebenso ist die Differenz KCl—KJ, NaCl—NaJ constant = 18, $BaCl_2$—$CuCl_2$, $Ba(No_3)_2$— — $Cu(NO_3)_2$ = 14·9, u. s. w. Die Differenzen sind nicht absolut constant, aber da, wie oben gezeigt, geringe Fehler in der Dichtebestimmung ganz bedeutende Unterschiede in der Berechnung des Molekularvolums hervorbringen, so ist eine bessere Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung gar nicht zu erwarten.

Das Molekularvolum von Salzen, die vollständig in ihre Jonen gespalten sind, besteht also aus zwei Constanten, von denen die eine durch die Basis, die andere durch die Säure bestimmt ist. Natürlich könnte man diesen Constanten bestimmte Zahlenwerthe beilegen, von denen eine ganz willkürlich gewählt werden müsste, durch diese eine wären dann die übrigen bestimmt. Ich verzichte darauf, dies durchzuführen, da die Zahlen weder praktische noch wissenschaftliche Bedeutung haben würden.

Es hat Valson[1] zuerst nachgewiesen, dass die Unterschiede der specifischen Gewichte von verdünnten Salzlösungen, welche zwei bestimmte Säuren, verbunden mit derselben Basis enthalten, constant seien, welches auch die Basis sei, und ebenso, dass die Differenz je zweier Salze, die an denselben Säurerest gebunden sind, unabhängig von der Säure sei. Valson vergleicht nur solche Lösungen, die neben ein Liter Wasser ein Äquivalent enthalten. Um also die Dichte irgend einer Normallösung zu erhalten, muss man zu einer Ausgangsflüssigkeit — Valson wählt als solche NH_4Cl-Lösung — zwei Zahlen, Module genannt, addiren, von denen die eine durch die Säure, die andere durch die Basis bestimmt ist. Die Module von NH_4 und Cl sind selbstverständlich gleich 0. Man erhält z. B. die Dichte einer Normallösung von NaCl, wenn man zur Dichte der Salmiaklösung 1·015, für Na 0·025 und für Cl = 0 hinzuaddirt, also 1·040, übereinstimmend mit der direct gefundenen Zahl. Der Grund dieser Erscheinung ist, wie schon Ostwald in seinem Lehrbuch[2] auseinandergesetzt,

[1] C. rend. 73, 441, 1874.

[2] Ostwald, Lehrbuch, S. 390.

in dem oben geschilderten Verhalten des Volums der Salze zu suchen; da das Volum aus zwei Constanten besteht, so muss es auch der reciproke Werth, nämlich die Dichte, aber nur angenähert. „Da nämlich letztere sich nicht sehr von eins unterscheidet, so kann man die angenäherte Rechnungsweise benutzen, nach welcher, wenn α und β kleine Zahlen sind, $\frac{1}{1+\alpha+\beta} = 1-\alpha-\beta$ gesetzt werden darf."

Neben den Salzen, bei denen, wie oben gezeigt, additive Eigenschaften hervortreten, gibt es auch solche, bei denen dies nicht der Fall ist. Bildet man die Differenz $2KNO_3 - Mg(NO_3)_2 = 83 \cdot 38 - 40 \cdot 3$, so findet man $K_2 - Mg = 43 \cdot 08$, es wäre somit zu erwarten, dass dieselbe Differenz bei $K_2SO_4 - MgSO_4$ auftreten würde; das ist aber nicht der Fall, anstatt $5 \cdot 61$ findet man für das Molekularvolum von $MgSO_4$ nur $3 \cdot 58$. Ebenso bei $CuSO_4 = 3 \cdot 83$, $ZnSO_4 = 5 \cdot 05$. Es sind dies dieselben Salze, die sehr weit von vollkommener Dissociation in verdünnten Lösungen entfernt sind. Daher sind auch die Eigenschaften dieser Körper nicht von der additiven Natur wie die der übrigen, wie Leitungsvermögen, Gefrierpunktserniedrigung, Refractionsäquivalent, Neutralisationswärme.

Zur Kenntniss des Ammelins

von

A. Smolka und **A. Friedreich.**

Aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz.

Herr Dr. E. Bamberger machte uns die Privatmittheilung, dass beim Zusammenschmelzen von Dicyandiamid (1 Molekül) mit Urethan ($1^1/_2$—2 Moleküle) bei 190—200° ein Körper entsteht, der nach dem Auskochen der Schmelzmasse mit Salpetersäure und nach dem Erkalten der sauren Lösung in glasglänzenden Prismen krystallisirt, welche das Aussehen des salpetersauren Ammelins haben; der Versuch wurde in der Absicht angestellt, um durch Anlagerung von CONH zum Dicyandiamid Ammelin darzustellen, ähnlich wie derselbe Forscher früher einmal Dicyandiamidin aus Guanidin und Urethan erhielt.[1]

Herr Dr. Bamberger überliess uns diese seine Ammelinsynthese zum näheren Studium; wir berichten heute darüber und veröffentlichen gleichzeitig noch mehreres Andere über das Ammelin.

A. Synthesen des Ammelins.

I. Wenn nach Bamberger's Vorschrift Dicyandiamid mit der ungefähr zwei Molekülen entsprechenden Menge von Urethan im Paraffinbade erhitzt wird, so schmilzt alles bei 182—185°; nach etwa viertelstündigem Erhitzen auf 190° trübt sich die vorher klar gewesene Schmelze und nachdem die Temperatur eine halbe Stunde lang auf 190—195° erhalten wurde, scheidet sich ein weisser Körper als Product einer Reaction aus, bei

[1] Berl. Ber., Bd. XX, S. 69.

welcher auch ein Entweichen von alkoholischen Dämpfen wahrzunehmen ist. Zugleich kommt aber das noch flüssige Gemisch in ein derart heftiges Stossen, dass man den Process unterbrechen muss, wenn ein Ausschleudern des gesammten Röhreninhaltes verhütet werden soll. Selbstverständlich musste unter solchen Umständen von einer Bestimmung der erzielten Ausbeute abgesehen werden.

Die Schmelze wurde mit Wasser ausgekocht und der Rückstand aus heisser Sodalösung umkrystallisirt, in welcher er sich klar löste, beim Erkalten aber wieder herausfiel.

Die umkrystallisirte Substanz diente nach dem Trocknen bei 120° zur Analyse:

1. 0·3304 *g* Substanz gaben 0·3403 *g* CO_2 = 28·09% C und 0·1257 *g* H_2O = 4·23% H.
2. 0·1057 *g* Substanz gaben bei 732·5 *mm* Druck und 17° 51·3 cm^3 = 55·32% N.

Ein Ammelin von einer anderen Darstellung hatte folgende Zusammensetzung:

1. 0·2631 *g* Substanz gaben 0·2724 *g* CO_2 = 28·24% C und 0·1024 *g* H_2O = 4·32% H.
2. 0·0957 *g* Substanz gaben bei 735·4 *mm* Druck und 18·5° 46·7 cm^3 = 55·55% N.

Für Ammelin $C_3H_5N_5O$:

	Berechnet	Gefunden im Mittel
C.....	28·35%	28·17%
H	3·94	4·28
N	55·12	55·44.

Die aus Sodalösung umkrystallisirte Substanz liess unter dem Mikroskope Nadeln erkennen, die häufig zu kugeligen Aggregaten gruppirt waren; wie Eingangs erwähnt, beobachtete Bamberger die Bildung eines salpetersauren Salzes, welches das Aussehen des salpetersauren Ammelins besitzt; die Substanz verhält sich ferner in Bezug auf ihre Löslichkeit in Wasser, Ätzlaugen, Ätzammoniak, Sodalösung, Essigsäure und Mineralsäuren

genau wie das Ammelin, so dass hinsichtlich ihrer Identität mit dem letzteren kein Zweifel obwalten kann.

Die Ammelinsynthese läuft also auf eine Addition der Gruppe (CONH) zum Dicyandiamid hinaus und hat ein Analogon in einer von **Bamberger**[1] gefundenen Synthese des Dicyandiamidins aus Guanidin und Urethan. Beide Reactionen finden ihr Vorbild in der Entstehung des Harnstoffes aus Ammoniak und Urethan:

$$NH_2.\boxed{H+C_2H_5O}.CO.NH_2 = NH_2.CO.NH_2+C_2H_5.OH$$

Urethan — Harnstoff

$$NH_2.C(NH).NH.\boxed{H+C_2H_5O}.CO.NH_2 =$$

Guanidin

$$= NH_2.C(NH).NH.CO.NH_2+C_2H_5.OH$$

Dicyandiamidin

$$CN.NH.C(NH).NH.\boxed{H+C_2H_5O}.CO.NH_2 =$$

Dicyandiamid

$$= C_3H_5N_5O+C_2H_5.OH.$$

Ammelin.

Im Wesen ist auch unsere Synthese des Ammelins[2] aus Dicyandiamid und Harnstoff nichts anderes als das was der letzte der obigen Processe ausdrückt.

Da, wie erwähnt, beim Erhitzen von Dicyandiamid mit Urethan über den Siedepunkt des letzteren das heftige Stossen der Schmelze lästig wird, versuchten wir in der Einwirkung der alkoholischen Lösungen beider Substanzen eine zweckmässige Abänderung des beschriebenen Verfahrens, erreichten aber damit keinen befriedigenden Erfolg.

II. Diese von **Bamberger** gefundene Synthese des Ammelins beruht auf gleichem Principe wie die von uns angegebene, nach welcher man die Verbindung aus Dicyandiamid und Harnstoff darstellen kann; da wir später fanden, dass man Ammelin ebenfalls aus Harnstoff und Biguanid[3] erhalten könne, war es mehr als wahrscheinlich: derselbe Körper müsse auch aus der

---

[1] L. c.

[2] Diese Monatshefte, Bd. IX, S. 701.

[3] Diese Monatshefte, Bd. X, S. 94.

Einwirkung von Urethan auf Biguanidsalze hervorgehen. Um hierüber ins Klare zu kommen, haben wir in der sub I beschriebenen Weise wasserfreies schwefelsaures Biguanid (1 Molekül) mit überschüssigem Urethan (4 Moleküle) etwa eine Stunde lang im Paraffinbade auf 190° erhitzt; dabei wurde ein Entweichen von ammoniakalisch riechenden und reagirenden Dämpfen beobachtet.

Die erkaltete Schmelze hinterliess nach dem Auskochen mit Wasser einen Rückstand; derselbe löste sich in heisser Sodalösung, aus welcher er beim Erkalten wieder herausfiel; auch sonst zeigte der Körper in jeder Beziehung die Eigenschaften des Ammelins. Die Elementaranalyse liess an der Natur der Verbindung keinen Zweifel aufkommen:

1. 0·3654 *g* Substanz gaben 0·3761 *g* CO_2 = 28·07% C und 0·1432 *g* H_2O = 4·35% H.
2. 0·1145 *g* der Verbindung gaben bei 727·6 *mm* Druck und 18° C. 56·2 cm^3 = 55·37% N.

Für Ammelin $C_3H_5N_5O$ berechnet 28·35% C, 3·94% H und 55·12% N.

Die Bildung des Ammelins aus Biguanidsalzen und Urethan muss nach folgender Gleichung verlaufend gedacht werden:

$$\underbrace{NH_2.C(NH).NH.C(NH).NH.}_{\text{Biguanid}}\boxed{H+C_2H_5O}\underbrace{.CO.NH_2}_{\text{Urethan}} =$$

$$= C_2H_5.OH+NH_3+\underbrace{C_3H_5N_5O}_{\text{Ammelin.}}$$

B. Eigenschaften und Verhalten des Ammelins.

Die im Nachfolgenden beschriebenen Versuche wurden an Ammelin vorgenommen, welches nach Klason durch Digeriren von Melam mit Kalilauge dargestellt ward; hie und da wurde ein Parallelversuch mit aus Dicyandiamid und Harnstoff bereitetem Ammelin gemacht.

In Wasser ist das Ammelin bekanntlich sehr schwer löslich. In dieser Richtung ausgeführte Bestimmungen ergaben, dass 100 Theile Wasser von 23° 0·0075 Theile Ammelin lösen, oder 1 Theil Ammelin löst sich in 4677 Theilen Wasser von der angegebenen Temperatur; auch in siedendem Wasser ist die

Löslichkeit gering; denn 100 Theile Wasser von 100° nehmen 0·0303 Theile Ammelin auf, oder 1 Theil desselben bedarf 1260 Theile siedenden Wassers zu seiner Lösung. Ammelin löst sich ferner in heisser wässeriger Schwefelsäure, Chromsäure, Oxalsäure, sowie concentrirter Ameisensäure und Essigsäure, mit diesen Säuren ziemlich unbeständige Salze bildend; namentlich frischbereitetes Ammelin löst sich in den genannten Säuren leicht auf, getrocknetes dagegen nur sehr schwierig. Digerirt man gewöhnliches, aus Sodalösung umkrystallisirtes Ammelin einige Stunden mit concentrirtem wässerigem Ammoniak bei etwa 150°, so scheidet sich nach dem Erkalten im Rohre ein weisser, oder besser gesagt, farbloser krystallinischer Körper aus, der deutliche Nadeln erkennen lässt und unter dem Mikroskope ausserdem noch eigenthümliche, aus Nadeln zusammengesetzte Aggregationen zeigt, die sehr charakteristisch sind und mit Knochengelenkköpfen verglichen werden können.

Dieser Körper von ausgesprochen krystallinischer Beschaffenheit enthielt 55·12% N (die theoretisch für Ammelin berechnete Menge beträgt 55·12% N); in Sodalösung löste er sich beim Erwärmen auf und fiel daraus beim Abkühlen in genau derselben Form, wie gewöhnliches Ammelin; auch gegen die übrigen Lösungsmittel verhielt sich die Substauz wie gewöhnliches Ammelin und gab mit Salpetersäure ein Salz, das mit salpetersaurem Ammelin identisch ist. Daraus folgt, dass sich Ammelin, unter Druck in heissem Ätzammoniak gelöst, nach dem Erkalten der Lösung deutlich krystallinisch ausscheidet; anzunehmen, dass es dabei in eine krystallisirte isomere Modification überginge, ist wohl nicht zulässig.

Weitere Versuche ergaben, dass sich Ammelin weder mit Ammoniak, noch mit Wasser oder Schwefelwasserstoff verbindet; die Versuchsbedingungen wurden vielfach abgeändert, trotzdem wurde nie das gewünschte Resultat erzielt.

Unter der Annahme einer Hydroxylgruppe im Ammelinmolekül, was der Fall sein müsste, wenn das Ammelin in die normale oder Amidreihe der Melaminderivate gezählt wird, sollte sich dasselbe acetyliren, respective benzoyliren lassen. Die Benedikt'sche Methode zur Acetylirung von Hydroxylverbindungen bot bei der Unlöslichkeit des Ammelins in Essigsäure-

anhydrid von vornherein nicht viel Aussicht auf Erfolg; dennoch wurde die Verbindung anhaltend mit Essigsäureanhydrid gekocht. In Lösung ging fast nichts; der gewaschene Rückstand zeigte unter dem Mikroskop das Aussehen des Ammelins und enthielt $54 \cdot 78^0/_0$ N, war also unverändertes Ammelin.

Baumann's Methode zur Benzoylirung von Hydroxylderivaten konnte in Anbetracht der Löslichkeit des Ammelins in Kalilauge eher zum Ziele führen. Es lassen sich wohl auch Amidkörper benzoyliren, gerade aber Harnstoff und ähnliche Verbindungen, die mit dem Ammelin in einem genetischen Zusammenhange stehen, nicht. Wäre daher das Ammelin bloss ein Amid, so würde das Nichteintreffen einer Reaction mit Benzoylchlorid nichts Befremdendes an sich haben; bei dem Vorhandensein einer Hydroxylgruppe im Molekül sollte es dagegen umso wahrscheinlicher die Benzoylverbindung geben. Entsprechende Versuche, nach Udránszky's und Baumann's Vorschrift angestellt, führten trotz manchen Abänderungen zu keinem Resultate, das Ammelin blieb dabei stets unverändert.

C. Salze des Ammelins.

Beim Auflösen des Ammelins in Säuren in der Wärme, sowohl in unorganischen, wie in organischen, entstehen, wie zum Theile bereits bekannt, Salze, welche ziemlich unbeständig sind und schon beim Waschen mit heissem Wasser in Säure und Ammelin mehr oder minder rasch zerlegt werden; in Bezug auf organische Säuren (Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure) muss hervorgehoben werden, dass dieselben frisch bereitetes, also noch feuchtes Ammelin beim Kochen ziemlich leicht lösen; getrocknetes Ammelin nehmen sie dagegen nur ungemein schwierig auf.

Schwefelsaures Ammelin.

Durch Kochen von Ammelin in verdünnter Schwefelsäure; aus dem heissen Filtrat fällt beim Erkalten ein weisses Pulver heraus.

$0 \cdot 4536\,g$ des über Chlorcalcium getrockneten Salzes verloren bei 115° $0 \cdot 0246\,g = 5 \cdot 41^0/_0$ H_2O; $0 \cdot 4676\,g$ Salz gaben

bei derselben Behandlung $0 \cdot 0248\,g = 5 \cdot 30\%$ H_2O (Mittel $= 5 \cdot 36\%$ H_2O).

Für Ammelinsulfat $(C_3H_5N_5O)_2 . H_2SO_4 + H_2O$:

	Berechnet	Gefunden
H_2O	$4 \cdot 86\%$	$5 \cdot 36\%$.

1. $0 \cdot 1410\,g$ Substanz (120°) gaben bei $726 \cdot 8\,mm$ Druck und 19° $49 \cdot 4\,cm^3 = 39 \cdot 34\%$ N.
2. $0 \cdot 4381\,g$ der bei 120° getrockneten Verbindung gaben $0 \cdot 2957\,g$ $BaSO_4 = 27 \cdot 81\%$ SO_4.

Für wasserfreies Ammelinsulfat $(C_3H_5N_5O)_2 . H_2SO_4$:

	Berechnet	Gefunden
N........	$39 \cdot 77\%$	$39 \cdot 34\%$
SO_4	$27 \cdot 27$	$27 \cdot 81$.

Das wasserhältige Salz krystallisirt in sehr feinen mikroskopischen Nadeln, die zu kugeligen Gebilden vereinigt sind; dem freien Auge erscheint es als ein gleichartig aussehendes weisses Pulver, welches in Folge seiner bedeutenden Dichte im Wasser rasch untersinkt. In Wasser ist es schwerer löslich als das Chromat. Beim Kochen mit viel Wasser wird es zerlegt, indem das Filtrat freie Schwefelsäure enthält.

Chromsaures Ammelin.

Es wurde durch Kochen von Ammelin mit überschüssiger wässeriger Chromsäurelösung erhalten; nach dem Erkalten der gelben Lösung scheidet es sich als gelber Niederschlag aus.

$0 \cdot 3744\,g$ des über Chlorcalcium getrockneten Salzes verloren bei 110—115° $0 \cdot 0328\,g = 8 \cdot 76\%$ H_2O.

Chromsaures Ammelin $(C_3H_5N_5O)_2 . H_2CrO_4 + 2H_2O$ verlangt $8 \cdot 81\%$ H_2O.

1. $0 \cdot 1487\,g$ des entwässerten Salzes gaben bei $732 \cdot 4\,mm$ Druck und 21° $50 \cdot 4\,cm^3 = 38 \cdot 09\%$ N.
2. $0 \cdot 4683\,g$ wasserfreies Salz gaben $0 \cdot 1002\,g$ $Cr_2O_3 =$ $= 14.67\%$ Cr.

Für wasserfreies Ammelinchromat $(C_3H_5N_5O)_2 . H_2CrO_4$:

	Berechnet	Gefunden
N	37·59%	38·09%
Cr	14·07	14·67.

Das krystallisirte Chromat, ein gelbes Pulver, zeigt unter dem Mikroskop lange Spiesse; in Wasser ist es ziemlich schwer löslich. Sein Krystallwasser verliert es vollständig schon über Schwefelsäure, schneller beim Trocknen bei 105—110°; bei 125° zersetzt es sich noch nicht. Durch heisses Wasser lässt sich die Chromsäure gänzlich auswaschen.

Oxalsaures Ammelin.

Man erhält es durch Kochen von Ammelin mit wässeriger Oxalsäurelösung; aus dem abgekühlten Filtrat fällt ein weisser Niederschlag heraus. Das über Chlorcalcium getrocknete Salz verliert bei 115° nur eine Spur hygroskopischen Wassers.

1. 0·3714 *g* Substanz gaben 0·3864 *g* CO_2 = 28·37% C und 0·1242 *g* H_2O = 3·72% H.
2. 0·1399 *g* Salz gaben bei 726·9 *mm* Druck und 21° 52·1 cm^3 = 41·54% N.

Für oxalsaures Ammelin $(C_3H_5N_5O)_2 . H_2C_2O_4$:

	Berechnet	Gefunden
C	27·91%	28·37%
H	3·49	3·72
N	40·70	41·54.

Nach dem Trocknen stellt das Salz ein blendend weisses, unter dem Mikroskop Nadeln zeigendes Pulver dar; in heissem Wasser ist es schwer löslich, zersetzt sich aber beim Kochen damit; dies zeigt übrigens schon die Elementaranalyse, bei welcher durchgehends zu hohe Zahlen gefunden wurden.

Es ist uns nicht gelungen, eine Verbindung des Ammelins mit Kupfer in reinem Zustande darzustellen. Wir lösten Ammelin

in Sodalösung und kochten mit überschüssigem Kupferacetat; nach dem Erkalten schied sich aus dem blauen Filtrat ein blaugrüner Niederschlag aus, der — von verschiedenen Darstellungen herrührend — 34—37·5% Cu enthielt.

Sodann erhitzten wir Ammelin mit wässeriger Kupfervitriollösung einige Stunden im Rohre auf 140°; im Rohre hatte sich darnach ein blaugrüner, unter dem Mikroskop krystallinischer Niederschlag ausgeschieden, welcher keine Schwefelsäure, wohl aber 39·34% N und 35·46% Cu enthielt. Wahrscheinlich bildete sich in beiden Fällen Ammelinkupfer $C_3H_3CuN_5O$, welches 37·15% N und 33·87% Cu verlangen würde; rein konnten wir aber den Körper, wie gesagt, nicht erhalten.

D. Constitution des Ammelins.

Gelegentlich einer früheren Arbeit über das Ammelin haben wir die vorläufige Ansicht ausgesprochen,[1] dasselbe wäre ein Carbamindicyandiamid $CN.NH.C(NH).NH(CO.NH_2)$. Wäre dies richtig, so sollte sich das Ammelin geradeso mit Ammoniak, Wasser und Schwefelwasserstoff verbinden können, wie dies vom Dicyandiamid bekannt ist, weil in ihm noch die additionsfähige Cyangruppe des letzteren enthalten sein müsste; ferner sollte es beim Erhitzen mit Wasser unter Druck eine Carbonsäure bilden, da ja bekanntlich Verbindungen, welche Carbamin enthalten, wie die Säureamide, unter gleichen Umständen leicht in Carbonsäuren übergehen. Wie wir oben zeigten, treffen die genannten Additionsreactionen jedoch nicht ein, ebensowenig die Bildung einer Carbonsäure beim Erhitzen mit Wasser unter Druck; denn bei längerem Erhitzen von Ammelin mit Wasser auf 150—160° enthält das Rohr die grösste Menge desselben unverändert, daneben etwas Ammoniumcarbonat; bei 180° entsteht etwas mehr Ammoniumcarbonat, während noch immer ungeändertes Ammelin übrig bleibt; bei 200° besteht der Röhreninhalt nach sechs Stunden bloss aus einer Lösung vom Ammoniumcarbonat. Dies beweist, dass Ammelin vom Wasser unter Anwendung von Hitze und Druck direct in kohlensaures Ammon verwandelt wird,

[1] Diese Monatshefte, Bd. IX, S. 701.

ohne vorherige Bildung einer Carbonsäure. Damit fällt aber die von uns a. a. O. als wahrscheinlich vermuthete Formel des Ammelins.

Für das Ammelin werden zwei Formeln aufgestellt, welche sich aus seinen Beziehungen zum Melamin und zur Cyanursäure ergeben. Bekanntlich wird das Melamin von den Einen als eine Amid-, von den Anderen als eine Imidverbindung angesehen; dieser verschiedenen Auffassung des Melamins entsprechen auch zwei verschiedene Ansichten über die Constitution der Cyanursäure; wer das Melamin für einen Amidkörper ansieht, muss in der Cyanursäure eine Hydroxylverbindung erblicken; wer ihm hingegen eine Imidformel zuschreibt, ist gezwungen, auch die Cyanursäure als eine Imidverbindung aufzufassen. Es muss das so sein, weil Melamin unter dem Einflusse von Säuren unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Cyanursäure übergeht. Zwischen Melamin und Cyanursäure bestehen aber zwei Verbindungsglieder, das Ammelin und die Melanurensäure oder das Ammelid; sie sind zum Theile Melamin, zum Theile Cyanursäure, durch Ersatz einer, respective zweier Amidgruppen des Melamins durch Hydroxyl entstanden, oder durch Ersatz einer, respective zweier Imidgruppen des Melamins durch Sauerstoff zu Stande gekommen, um mit den Verfechtern der Isonatur dieser Verbindungen zu reden.

Man kann also alle vier genannten Körper in zwei wesentlich verschiedene Reihen bringen, in eine normale und eine Isoreihe, der verschiedenen Natur der Alkylmelamine und normalen Cyanursäureäther einerseits und der alkylirten Iso- oder Imidmelamine und Isocyanursäureäther anderseits entsprechend.

Amidreibe (normale Reihe).

```
        NH2                          NH2
         .                            .
         C                            C
       /   \\                       /   \\
      N     N                      N     N
      ||    |                      ||    |
 H2N.C      C.NH2             H2N.C      C.OH
       \\  //                       \\  //
         N                            N

      Melamin                      Ammelin
```

NH_2
C
N N
HO.C C.OH
N

Ammelid

OH
C
N N
HO.C C.OH
N

Cyanursäure

Imidreihe (Isoreihe).

NH
C
NH NH
HN.C C.NH
NH

Melamin

NH
C
NH NH
HN.C CO
NH

Ammelin

NH
C
NH NH
CO CO
NH

Ammelid

CO
NH NH
CO CO
NH

Cyanursäure

Der grössere Theil der Chemiker hatte früher schon in diesen Verbindungen die normale Constitution vorausgesetzt; nun, nachdem A. W. Hofmann's[1] classische Arbeiten über das Melamin und die Cyanursäure erschienen sind, ist wohl die Zahl derer gering, welche die genannten Verbindungen der Isoreihe zuzuzählen geneigt wären. Und doch führt A. W. Hofmann selbst eine nicht geringfügige Zahl von chemischen Thatsachen auf, welche sich mit der Interpretirung jener Melaminderivate als Amid-, respective Hydroxylverbindungen nicht in Einklang bringen lassen; nachdem er diesen Thatsachen alles entgegenstellt,

[1] Berl. Ber., Bd. XVIII, S. 2781 und Bd. XIX, S. 2084.

was für die normale Structur besonders der Cyanursäure spricht, fällt seine Entscheidung zu Gunsten der normalen Constitution der Cyanursäure aus; bei den vielfachen Beziehungen, durch welche Cyanursäure, Melanurensäure, Ammelin und Melamin mit einander verknüpft sind, müssen dann auch die letzteren drei Verbindungen der normalen Reihe angehören.

Rathke[1] findet die Schwierigkeiten, welche sich der Auffassung jener Körper als Amidoverbindungen entgegensetzen, durch zwei neue Thatsachen erheblich vermehrt: die von ihm gefundene Synthese des Thioammelins aus Dicyandiamid und Rhodanwasserstoff und Bamberger's Synthese der Melanurensäure aus Dicyandiamid und Kohlensäure. A. W. Hofmann[2] sieht in der ersteren Reaction vielmehr eine Bestätigung seiner Ansicht, indem er an dem als einem Amide formulirten Dicyandiamid die Addition desselben mit Rhodanwasserstoff zu Thioammelin sehr anschaulich erklärt; die Synthese der Melanurensäure stellt er als einen weiteren Fall zu den bereits bekannten hin, die sich eben nicht aus der normalen Structur der Cyanursäure erklären lassen und fügt noch weiters hinzu, dass das von ihm[3] aus dem Methylisocyanurat durch Einwirkung von PCl_5 erhaltene chlorirte Methylisocyanurat $\left(C\begin{smallmatrix}/\!\!/O\\ \diagdown\!\!\diagdown N.CH_2.Cl\end{smallmatrix}\right)_3$ mit Wasser gegen Erwartung nicht die neue, noch unbekannte Isocyanursäure $\left(C\begin{smallmatrix}/\!\!/O\\ \diagdown\!\!\diagdown NH\end{smallmatrix}\right)_3$, sondern die bekannte, von ihm als normale Verbindung aufgefasste Cyanursäure $\left(C\begin{smallmatrix}/OH\\ \diagdown\!\!\diagdown N\end{smallmatrix}\right)_3$ liefert.

Rathke[4] glaubt angesichts der Schwierigkeiten, welche die Erklärung aller Bildungsweisen und Metamorphosen dieser Classe von Körpern aus einer Formel bietet, dass es nie möglich sein wird, die wahre Constitution, genauer gesagt, die Stellung der beweglichen Wasserstoffatome dieser Körper zu ermitteln, und dass man daher berechtigt ist, sich beider Formeln neben

---

[1] Berl. Ber., Bd. XVIII, S. 3261.
[2] Daselbst, Bd. XIX, S. 2084.
[3] Daselbst, Bd. XVIII, S. 2800 und Bd. XIX, S. 2091.
[4] Daselbst, Bd. XVIII, S. 3110.

einander zu bedienen. In Erwägung der von Ponomarew[1] und A. W. Hofmann[2] gefundenen Thatsachen, dass normales cyanursaures und normales diäthylisocyanursaures Silber bei gewöhnlicher Temperatur mit Jodalkylen nicht wie in der Wärme ausschliesslich Isocyanursäureäther, sondern daneben auch normale Äther geben, sagt Rathke[3] später, die Frage nach der Constitution dieser Körper sei im Sinne Hofmann's entschieden: die Cyanursäure ist $(CN.OH)_3$.

Klason,[4] obwohl im Allgemeinen ein Verfechter der normalen Constitution dieser Verbindungen, hält dafür, dass Cyansäure und Thiocyansäure im wasserfreien Zustande Imid-, in Lösungen hingegen Oxyverbindungen sind.

Aus alledem folgt, dass trotz aller Mühe und Geistesschärfe, die von ausgezeichneten Chemikern auf die Erforschung der Constitution der Melaminderivate verwendet wurden, diese Angelegenheit bis heute ihrer endgiltigen Entscheidung harrt. Nach wie vor lassen sich aus der Amidnatur des Melamins nicht alle Umsetzungen der Melaminderivate erklären, nach wie vor stösst die Erklärung dieser Umsetzungen unter Zugrundelegung einer Imidformel für das Melamin auf Räthsel. Wenn man nicht anzunehmen gewillt ist, das Melamin könne einmal ein Amid, ein andermal, obzwar es sonst ungeänderte Eigenschaften aufweist, ein Imid sein, bleibt eben nichts übrig, denn sich für eine der beiden Ansichten als die berechtigtere zu entscheiden.

Einen Beitrag zu der schwierigen Lösung dieser Frage hoffen wir in folgender Betrachtung über die Constitution des Ammelins zu bringen.

Wir erhielten aus Dicyandiamid und Harnstoff Ammelin,[5] welches sich von dem aus Melam dargestellten Ammelin in nichts unterscheidet; wenn also aus unserer Synthese ein sicherer Rückschluss auf die Constitution des Ammelins gezogen werden könnte, müsste er für das Ammelin überhaupt giltig sein und würde auch Anhaltspunkte für die Erforschung der Constitution der

---

1 Berl. Ber., Bd. XVIII, S. 3261.

2 Daselbst, Bd. XIX, S. 2095.

3 Daselbst, Bd. XX, S. 1057.

4 Journal für praktische Chemie, Bd. XXXV, S. 400.

5 Diese Monatshefte, Bd. IX, S. 701.

Melaminderivate im Allgemeinen geben; wir sind jedoch weit entfernt, zu sagen, das auf diese Weise gewonnene Licht erhelle das ganze Gebiet jener in gewissen Beziehungen unerklärlichen Körper, so dass sie nunmehr einen klaren Einblick in ihr Wesen gestatten; nein, nur die Vermehrung der Gründe für die Aufstellung einer Amidformel in dem einen, oder einer Imidformel im anderen Falle hätte es zu bedeuten, wenn uns unsere Synthese einige Aufklärung über die Gruppirung der Atome im Ammelinmoleküle verschaffte.

Die Constitution des Ammelins würde sich ohne Schwierigkeit ergeben, wenn man über die Formulirung des Dicyandiamids und des Harnstoffes in keinem Zweifel wäre. Der Harnstoff selbst wird zwar fast von allen Chemikern für ein Carbamid $CO.(NH_2)_2$ angesehen; ganz allgemein ist diese Ansicht jedoch nicht. A. W. Hofmann[1] hebt hervor, dass im Harnstoff von Anderen ein Atomcomplex $\left(C\begin{smallmatrix}/OH \\ \lessgtr N- \\ \backslash\end{smallmatrix}\right)$ angenommen wird, der für die Bildung der normalen Cyanursäure wie geschaffen ist. Gewiss sprechen mehr Synthesen und Zersetzungen des Harnstoffes für die Carbamidformel desselben, als sich Gründe anführen lassen, warum er eine Hydroxylverbindung sein sollte; wenn er aber dennoch eine Hydroxylgruppe enthielte, so sollte er wie Hydroxylverbindungen überhaupt mit Benzoylchlorid und Natronlauge ein Benzoylderivat geben — was aber nach L. v. Udránszky und Baumann[2] nicht der Fall ist.

Wir stehen aus diesem und anderen Gründen nicht an, für den Harnstoff daher die gewöhnliche Carbamidformel als die richtige anzunehmen.

Viel schwieriger ist die richtige Formulirung des Dicyandiamids. Es sind drei verschiedene Formeln für dasselbe angegeben worden: es wird als Cyanguanidin $(CN).NH.C(NH).NH_2$, als ein Imid

$$NH{=}C\begin{matrix} / NH \backslash \\ \backslash NH / \end{matrix}C{=}NH$$

[1] Berl. Ber., Bd. XVIII, S. 2793.

[2] Daselbst, Bd. XXI, S. 2751.

und endlich für ein Amid

$$NH_2-C\left\langle\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\rangle C-NH_2$$

angesehen.

Man weiss, dass sowohl Cyanamid wie Dicyandiamid Ammoniak, Wasser und Schwefelwasserstoff unter Bildung von Guanidin, Harnstoff und Thioharnstoff, respective Biguanid, Dicyandiamidin und Thiodicyandiamidin addiren; Rathke[1] und Bamberger[2] folgern daraus, dass beide Körper eine analoge Constitution besitzen, namentlich dass in beiden die additionsfähige Cyangruppe enthalten sei.

Baumann[3] stützt seine Imidformel des Dicyandiamids — die er übrigens vor dem Bekanntwerden der meisten Additionsreactionen desselben aufstellte — auf die Fähigkeit der Umwandlung von Dicyandiamid in Guanylharnstoff (Dicyandiamidin), welcher in Folge seiner Synthese aus Harnstoff und Guanidin die Constitution $NH_2.CO.NH.C(NH).NH_2$ haben muss; Dicyandiamid, als Cyanguanidin aufgefasst, lässt aber die Erklärung dieses Vorganges in noch leichterer Weise zu. Klason[4] meint, alle Reactionen des Dicyandiamids erscheinen unter der Annahme einer Amidformel für dasselbe sehr leicht verständlich und es sei nicht nothwendig, mit Rücksicht auf die Nitrilreactionen des Dicyandiamids eine besondere Cyangruppe in demselben vorauszusetzen; und doch ist er gezwungen, indem er der Bildung des Biguanids und Dicyandiamidins aus Dicyandiamid und Ammoniak, respective Wasser, durch ein Schema Ausdruck leiht, neben Zerreissungen von Molekülen und Atomverschiebungen auch noch einen Bindungswechsel anzunehmen; weder Bamberger's und Rathke's, noch Baumann's Dicyandiamidformel bereiten in dieser Beziehung solch' grosse Schwierigkeiten.

---

[1] Berl. Ber., Bd. XVIII, S. 3102.

[2] Daselbst, Bd. XVI, S. 1074 und 1459.

[3] Daselbst, Bd. VII, S. 447.

[4] Journal für praktische Chemie, Bd. XXXIII, S. 126 und 127.

Noch mehr. Wenn die Amidformel der wahre Ausdruck des Dicyandiamids ist und wenn auch das Melamin ein Amid ist, so sollten Dicyandiamid und Melamin, da beide eine analoge Constitution besitzen, auch ähnlicher Reactionen fähig sein. Wir haben uns beim Melamin vom Gegentheile überzeugt; auf keine Weise waren wir im Stande, es zu einer Aufnahme von Ammoniak zu vermögen; bei 180° reagiren Ammoniak und Melamin noch nicht auf einander; nach dem Erkalten des Einschlussrohres findet man darin schöne Krystalle, sie sind aber unverändertes Melamin. Wie man 200° erreicht, findet auch schon unter dem Einflusse des Wassers ein Zerfall des Melamins in Ammoniak und Kohlensäure statt. Ähnliches fand schon A. W. Hofmann,[1] als er den Sulfocyanursäuremethyläther mit wässerigem Ammoniak bei 180° digerirte. Bei einer anderen Gelegenheit wird gezeigt werden — die Versuche sind noch nicht abgeschlossen — dass auch Wasser und Schwefelwasserstoff vom Melamin nicht addirt werden. Das Melamin ist also nicht jener Additionsreactionen fähig, durch welche Dicyandiamid und Cyanamid so sehr charakterisirt sind.

Freilich kann dieses verschiedene Verhalten damit zu erklären versucht werden, dass das Dicyandiamid eben eine Dicyanverbindung, das Melamin hingegen ein Tricyanderivat ist, bei welchem durch eine Verdreifachung des Cyanamidmoleküls eine grössere Stabilität der Atome bedingt ist, so dass hier Nitrilreactionen, wie Klason[2] sagt, ohne Zerstörung des Ganzen nicht verlaufen können. Mit demselben Rechte kann aber auch die Frage aufgeworfen werden, warum denn die Additionsreactionen des Cyanamids durch die Polymerisation desselben zu Dicyandiamid nicht verschwinden?

Gerade das Fehlen dieser Nitrilreactionen veranlasst uns, beim Melamin eine andere Gruppirung der Atome zum Unterschiede vom Dicyandiamid und Cyanamid zu vermuthen, so wie wir aus dem Eintreffen dieser Reactionen bei den beiden letzten Verbindungen die Berechtigung der Annahme glauben schöpfen dürfen, sie enthielten beide die additionsfähige Cyangruppe;

---

1 Berl. Ber., Bd. XVIII, S. 2758.

2 Journal für praktische Chemie, Bd. XXXIII, S. 127.

wir acceptiren also in dieser Frage den Standpunkt Bamberger's und Rathke's.

Wenn aber das Dicyandiamid ein Cyanguanidin $(CN).NH.$ $.C(NH).NH_2$ und der Harnstoff ein Carbamid $CO=(NH_2)_2$ ist, so ergibt sich aus der Vereinigung beider zu Ammelin dieses als eine der Imid- oder Isoreihe der Melaminderivate angehörige Verbindung:

```
                                      C(NH)
CN              NH₂                  /     \
  \              |                 NH       NH
   >NH           |                  |        |
  /         +    CO     =           |        |     +NH₃.
C(NH)            |                C(NH)     CO
  \              |                   \     /
   NH.[H        NH₂]                   NH
```

Da sich dieses Ammelin, wie wir uns neuerdings durch Darstellung des salpetersauren Salzes überzeugten, in nichts von dem Körper unterscheidet, den man nach Klason aus Melam durch Behandlung mit Kalilauge erhält, müsste überhaupt jedes Ammelin diese Constitution besitzen.

Zu derselben Formel führt unsere Synthese des Ammelins aus Biguanid und Harnstoff.[1] Die Formel des Biguanids als eines Guanylguanidins $NH_2—C(NH)—NH—C(NH)—NH_2$ ergibt sich in übereinstimmender Weise, ob man das Dicyandiamid für ein Cyanguanidin, für eine Imidverbindung oder ein Amid erklärt. Dieser Körper vereinigt sich aber mit Carbamid ebenfalls zu Ammelin:

```
 NH.[H        NH₂]
  /            |            C(NH)
C(NH)          |           /     \
  \            |         NH       NH
   >NH    +    CO    =    |        |     +2NH₃.
  /            |        C(NH)     CO
C(NH)          |           \     /
  \            |             NH
 NH.[H        NH₂]
```

Ganz dieselbe Formel leitet sich aus der Synthese des Ammelins aus Dicyandiamid und Urethan ab, da die Carbamin-

---

[1] Diese Monatshefte, Bd. X, S. 94.

säure doch allgemein als ein Monamid der Kohlensäure angenommen wird.

Zu genau denselben Resultaten sind wir erst kürzlich durch Studium des Phenylammelins und der Monophenylisocyanursäure gelangt, indem wir beide Körper als in die Isoreihe gehörig hinstellten.

Von der letzteren Verbindung muss übrigens noch festgestellt werden, ob sie am Ende doch nicht mit der von Rathke[1] gefundenen Monophenylisocyanursäure identisch sei; wir hoffen, ihr bei anderer Gelegenheit wieder zu begegnen und werden uns dann genau überzeugen, ob sie mit Rathke's Verbindung nur grosse Ähnlichkeit besitzt oder ob sie sich mit ihr deckt.

In Zusammenfassung des Dargelegten halten wir uns für berechtigt, das Ammelin für eine Isoverbindung anzusehen; bestärkt werden wir in unserer Meinung durch das Verhalten desselben zu Benzoylchlorid, mit dem es kein Benzoylderivat bildet; das Entstehen eines solchen würde einen gewichtigen Beweis für die Hydroxylnatur des Ammelins abgeben.

Wir dachten, in der von Weddige[2] aus dem Diamid des polymeren Trichloracetonitrils durch Digestion mit wässerigem Ammoniak oder Alkalien bei 120° erhaltenen Diamidocyanursäure das wahre normale Ammelin zu erblicken; seine deutlich krystallinische Structur unterscheidet es von dem gewöhnlichen Ammelin. Es bleibt aber dagegen zu bedenken, dass das gewöhnliche Ammelin nach dem Erhitzen mit wässerigem Ammoniak ebenfalls deutlich, und zwar wie Weddige's Verbindung, in Nadeln krystallisirt; da nun die Diamidocyanursäure in ihren übrigen Eigenschaften mit dem gewöhnlichen Ammelin übereinstimmt, kann vielleicht angenommen werden, dass sie mit ihm identisch ist.

Bei dem mehrfach erwähnten Zusammenhange zwischen den vier Gliedern der Melaminderivate (Melamin, Ammelin, Ammelid und Cyanursäure) können wir nicht anders, als auch die übrigen drei Verbindungen der Isoreihe zuzuzählen; wir verkennen die Schwierigkeiten nicht, welche dadurch die Erklärung der Bildung

---

[1] Berl. Ber., Bd. XX, S. 1070 und Bd. XXI, S. 867.

[2] Journal für praktische Chemie, Bd. XXXIII, S. 86.

des Melamins und der Cyanursäure, z. B. aus dem Cyanurchlorid erfährt; wir haben auch bereits diese Fragen zum Gegenstande unseres Studiums gemacht, sind aber vorläufig immer zu demselben Resultate gelangt, nämlich: dass die wirklich im freien Zustande darstellbaren, nicht ätherificirten Melaminderivate wahrscheinlich Imidkörper sind; wenn nichts Anderes, so fanden wir Thatsachen, welche die Gründe vermehren, aus welchen die Imidnatur des Melamins und seiner Abkömmlinge folgt.

Indessen soll darüber ein andermal berichtet werden.

Bestimmung des Moleculargewichtes der Cholalsäure, des Cholesterins und des Hydrobilirubins nach der Raoult'schen Methode

von

Dr. John J. Abel.

(Mit 1 Textfigur.)

Aus dem Laboratorium des Prof. Nencki in Bern.

Die in Nachfolgendem mitzutheilenden Bestimmungen habe ich ausgeführt, um zu ermitteln, inwiefern die Raoult'sche Methode bei hochmolecularen Verbindungen anwendbar ist, respective wie weit die Concentration der Lösungen gesteigert werden muss, um richtige Zahlen zu erhalten. Betrachten wir nämlich die Raoult'sche Formel,

$$M = \frac{T.P.100}{D.L},$$

worin M das Moleculargewicht, T die moleculare Depression, P das Gewicht der Substanz, L das Gewicht des Lösungsmittels und D die beobachtete Depression bedeutet, so wird bei wachsendem Werthe von M, die Werthe T, P und L als unverändert vorausgesetzt, die beobachtete Depression immer kleiner. Um nun die Erniedrigung des Erstarrungspunktes der Lösung (den Werth D) auf etwa 0·5° C. zu treiben, wie dies Raoult für wässerige Lösungen verlangt, muss bei hochmolecularen Körpern der Werth T grösser oder L kleiner, d. h. die Concentration der Lösung erhöht sein. Vor Kurzem haben Nencki und Rotschy[1] die interessante Streitfrage, ob die Zusammensetzung des Bilirubins

[1] Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss., Bd. XCVIII, Abth. II. b, Juni 1889.

der einfachen Formel $= C_{16}H_{18}N_2O_3$ oder der verdoppelten $= C_{32}H_{36}N_4O_6$ entspricht, mittelst der Raoult'schen Methode zu entscheiden gesucht. Ihr Vorhaben kann kaum als gelungen angesehen werden, indem das Bilirubin in sämmtlichen hier in Betracht kommenden Lösungsmitteln zu wenig löslich ist, respective dadurch, wie z. B. durch Eisessig, verändert wird. Als das beste Lösungsmittel des Bilirubins erwies sich das Phenol. Eine gesättigte Lösung des Bilirubins in Phenol enthält etwa 0·4% des Farbstoffes und erst bei einem Gehalte von 0·3—0·4%, entsprechend einem Molekül Bilirubin in 1000 Molekülen Phenol gelöst, ergaben die Bestimmungen der Formel $C_{16}H_{18}N_2O_3$ entsprechende Werthe.[1] Welche Depressionen, respective das daraus erhaltene Moleculargewicht erhalten worden wäre, wenn nicht 1 Molekül, aber 2, 3 bis 10, z. B. in Phenol gelöst wären, das zeigen die Versuche von Nencki und Rotschy eben wegen der Unlöslichkeit dieses Farbstoffes nicht.

Es war wünschenswerth, festzustellen, ob Phenol sich ähnlich wie Eisessig verhält, von welchem Auwers[2] auf Grund seiner Beobachtungen angibt, dass die Depressionen nicht erst wenn dieselben einen halben Grad erreicht haben, anfangen normal zu werden, sondern dass Lösungen in Eisessig bereits von den kleinsten Erniedrigungen des Erstarrungspunktes dem Raoult-schen Gesetze folgen. Ob diese Beobachtung Auwers' für alle Substanzen giltig ist, ist noch nicht erwiesen. Es war daher geboten, Substanzen von hohem Moleculargewicht anzuwenden, die einerseits hinreichend beständig, anderseits in den hier in Betracht kommenden Lösungsmitteln leicht löslich sind. Zwei solche Substanzen des Thierkörpers sind das Cholesterin und die Cholalsäure.

Die letztgenannte Verbindung, die Cholalsäure, habe ich mir selbst aus Rindergalle, mit einer kleinen Abänderung nach der Vorschrift von Mylius,[3] dargestellt. Mylius kocht die Galle mit einem Fünftel ihres Gewichtes von 30% NaOH 24 Stunden unter Erneuerung des verdampfenden Wassers. Ich habe es vor-

[1] Nencki und Rotschy, l. c. S. 548.
[2] Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, Bd. 21, I, S. 708.
[3] Zeitschrift für physiologische Chemie, Bd. 12, S. 262—266.

gezogen, die mit der von Mylius angegebenen Natronlauge versetzte Galle in einem Autoclaven 3—3½ Stunden bei 130° zu erhitzen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren des gleich Anfangs krystallinischen Rohproductes erhielt ich das Alkoholat der Cholalsäure in Form von weissen, gut ausgebildeten Tetraëdern. Durch mehrmaliges Auflösen derselben in einer einprocentigen Natronlauge[1] und Wiederausfällen mit verdünnter Salzsäure erhielt ich die freie Säure in reinem Zustande als amorphes Product. Wird solches Präparat Anfangs an der Luft, sodann über H_2SO_4 und hierauf zuerst 24 Stunden zwischen 90—100° und dann 5 bis 6 Tage bei 120—130° getrocknet, so erreicht es doch nicht ein constantes Gewicht. Die Schmelzpunktbestimmung der auf diese Weise getrockneten Säure zeigte, dass sie erst bei 174° schmilzt. Dies stimmt mit der Angabe von Latschinoff überein. Trocknet man weniger lang, z. B. nur 2 Tage, so finde ich, dass die Säure bei 137° anfängt zu sintern und bei 150—152° vollständig geschmolzen ist. Trotzdem ergab die Elementaranalyse der durch Fällung mit Salzsäure dargestellten Cholalsäure mit der Formel $C_{24}H_{40}O_5$ gut stimmende Zahlen. 0·2425 *g* Cholalsäure gaben 0·6273 *g* CO_2 und 0·2146 *g* H_2O, oder 70·54% C und 9·83% H. Die Formel $C_{24}H_{40}O_5$ verlangt 70·59% C und 9·80% H.

Das Alkoholat schmilzt bei 195° und verliert 10·3—10·5% Alkohol beim Trocknen im Luftbade bei 110° bis zur Gewichtsconstanz. Zum Beispiel, 2·4941 *g* Alkoholat verloren 0·2571 *g* an Gewicht, also 10·3%, und 0·7512 *g* verloren 0·0788 *g*, also ein Verlust von 10·48%. Die Formel $C_{24}H_{40}O_5$, C_2H_5OH verlangt 10·36% Alkohol.

Die freie reine Cholalsäure, sowie das Alkoholat sind in Eisessig und Phenol leicht löslich, weshalb ich auch meine Moleculargewichtsbestimmungen in diesen beiden Lösungsmitteln ausführte.

Den von mir benutzten einfachen Apparat veranschaulicht die beifolgende Zeichnung. Das Thermometer war von Goetze in Leipzig aus Jenaer Glas angefertigt, hat eine Scala von fünf Graden (Ziffern willkürlich), zu $^1/_{100}$° getheilt und ist am oberen Ende mit einem Quecksilberreservoir versehen. Das Thermometer

---

[1] Schotten, Zeitschrift für physiologische Chemie, Bd. 10, S. 182.

steckt durch einen luftdicht schliessenden, elastischen Gummikork in dem im Inneren die Lösung enthaltenden Gefässe *G*. An dem Korkring *R* wird der Mantel *M* befestigt. Statt eines Glas- oder Platinrührers wird die Lösung durch rotirende Drehbewegungen am Knopfe des Thermometers, *K*, in Bewegung gesetzt. Durch den elastischen Kork wird die Bewegung am Knopfe der Quecksilberkugel mitgetheilt und dadurch noch der Vortheil erreicht, dass bei hygroskopischen Lösungsmitteln, wie z. B. Eisessig, der Verschluss ein luftdichter ist. Diese Vorrichtung hat gegenüber dem kleinen Eykmann'schen[1] Apparate den Vortheil, dass ein Thermometer mit feiner Eintheilung benutzt wird, und dass Lösungen von 10—50 *g*, je nach der Grösse des inneren Gefässes *G*, durch die gleichmässige rotirende Bewegung (bei vollständig luftdichtem Verschlusse) sehr innig gemischt werden. In meinen Versuchen hatte das innere Gefäss ein Lumen von 2—2·5 *cm*, eine Länge von 13—15 *cm* und eine Wanddicke von 0·8—1 *mm*.

Fig. 1.

K a R G M

Latschinoff[2] fand, dass die Cholalsäure in Phenol gelöst, sich damit zu cholalsaurem Phenolat verbindet, welches durch Zusatz von Benzol in schönen Krystallen gefällt wird. Die Krystalle, mit Benzol ausgewaschen, verändern sich nicht an der Luft. Latschinoff fand darin 71·55% C und 9·43% H. Beim Erwärmen auf 120° verlieren die Krystalle Phenol. In drei Bestimmungen betrug der Verlust 16·44%, 16·64% und 16·60%. Die Strecker'sche Formel des cholalsauren Phenolats = $C_{24}H_{40}O_5$, C_6H_6O verlangt einen Verlust von 18·72% Phenol, die Latschinoff'sche Formel = $C_{25}H_{42}O_5$, C_6H_6O einen Verlust von 18·21%. Sowohl die Zahlen der von Latschinoff mitgetheilten Elementaranalyse, sowie auch der Phenolverlust stimmen weder mit der Strecker'schen, noch mit der Formel von Latschinoff gut überein. Die

[1] Zeitschrift für physikalische Chemie, II, 12, 1888.

[2] Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, Bd. 20, IV, 1887, S. 3278.

Differenz in den theoretisch für die eine wie für die andere berechneten Werthe, von C, H und Phenol ist jedoch nur gering. Ohne auf die Streitfrage einzugehen, ob die Strecker'-sche Schreibweise oder die von Latschinoff vorgeschlagene die richtige sei, ist es doch am Platze, die Möglichkeit hervorzuheben, dass nicht Alles von der Cholalsäure in Phenolat verwandelt wurde. Latschinoff fand beim Verdunsten des Phenols einen durchschnittlichen Gewichtsverlust von 16·56%. Nimmt man nun an, dass ein Molekül Phenol von einem Molekül der Säure gebunden wird, und dass das von Latschinoff gefundene Deficit an Phenol sich nach der geäusserten Vermuthung erklären lässt, so enthielten 100 Gewichtstheile eines vermeintlichen Phenolats in Wirklichkeit nur 88·46% des Phenolats und 11·54% der nicht an Phenol gebundenen Säure (nach der Strecker'schen Formel gerechnet), nach der Schreibweise von Latschinoff 90·93% des Phenolats und 9·07% der freien Säure. Unter dieser Annahme würden die von Latschinoff gefundenen Zahlen für C und H auch mit den für die Strecker'sche Formel berechneten übereinstimmen. Dass die Übereinstimmung der auf diese Weise berechneten Werthe von C und H weniger gut ist für die von Latschinoff erhaltenen Zahlen nach dem Verjagen des Phenols, dürfte nicht befremden, da man die zurückbleibende Säure erst wieder aus Alkohol umkrystallisiren sollte, bevor sie zur Analyse verwendet wird.

Zu den Moleculargewichtsbestimmungen benutzte ich die durch Trocknen des Alkoholats bis zur Gewichtsconstanz gewonnene freie Säure. Die freie Säure, welche durch Fällung des Natronsalzes mit HCl gewonnen wird, hält hartnäckig, wie schon eingangs erwähnt, H_2O zurück, hat nicht einen constanten Schmelzpunkt und bräunt sich ein wenig beim langen Trocknen bei 120—130°. Aus diesen Gründen habe ich es vorgezogen, mit der aus dem Alkoholat durch Trocknen gewonnenen Säure zu arbeiten, trotzdem dass die mitgetheilte Elementaranalyse der durch Fällung gewonnenen Säure sehr gut mit der gebräuchlichen Formel übereinstimmt.

Folgende Tabelle veranschaulicht die mit verschiedenen Concentrationen der Lösung gewonnenen Zahlen, wo Phenol als Lösungsmittel angewendet wurde. Das Phenol schmolz bei

41·8° und wurde von der Badischen Anilin- und Sodafabrik als reines synthetisches Phenol bezogen. Da sich das Phenol mit der Cholalsäure verbindet, muss die eingangs gegebene Formel $M = \frac{T.P.100}{D.L}$ in $M = \frac{T.P + l.100}{D.L - l}$ verwandelt werden, worin l das Gewicht des von P gebundenen Phenols bezeichnet.

Für cholalsaures Phenolat, $C_{24}H_{40}O_5$, C_6H_6O, berechnet sich M auf 502. Werden nur 88·46% der Säure, als in Phenolat verwandelt, angenommen und der Rest von 11·54% der Cholalsäure als einfach gelöst, so würde der durchschnittliche Werth von M gleich 491·15 sein.

Tabelle I.

D	*P*	*L*	*M*, gefunden	Procent-gehalt der Lösung	Anzahl der Moleküle Cholalsäure auf 1000 Moleküle Phenol
0·166	0·1300	18·46	396	0·7	1·6
0·278	0·2165	16·24	449	1·2	2·3
{0·296	0·2085	13·15	495	1·4	3·8[1] }
{0·386	0·2405	13·15	509	1·7	4·2 }
0·434	0·3778	16·90	483	2·18	5·2
0·84	0·715	16·10	494	4·19	10·2
1·410	1·251	17·55	472	6·55	16
1·454	1·344	17·83	493	7	17·3

Tabelle II.

Cholalsäure in Eisessig, $C_{24}H_{40}O_5$, $M = 408$.

D	*P*	*L*	*M*	Procent-gehalt der Lösung	Anzahl der Moleküle Cholalsäure auf 1000 Moleküle Phenol
0·55	0·8265	14·88	396	5·26	8
{0·56	0·8832	16·5	372	5	7·7 }
{0·27	0·4472	16·5	391	2·63	4 }

[1] Die eingeklammerten Werthe beziehen sich auf den gleichen Versuch, in welchem durch weiteren Zusatz von Substanz zu gleicher Lösung eine zweite Bestimmung ausgeführt wurde.

Das von mir verwendete Cholesterin wurde früher im hiesigen Laboratorium aus menschlichen Gallensteinen erhalten und die Reinheit des Präparates durch die Elementaranalyse festgestellt. Ich habe das Präparat vor dem Gebrauche noch einmal aus Alkohol umkrystallisirt und bei 100° getrocknet. Für Cholesterin eignet sich Eisessig als Lösungsmittel nicht, da schon eine geringe Menge Cholesterin, in Eisessig in der Hitze gelöst, noch bevor die Lösung erkaltet ist, zu einem Krystallbrei des essigsauren Cholesterins, $C_{26}H_{44}O$, $C_2H_4O_2$, erstarrt. Ich habe die Bestimmungen daher nur in Phenol ausgeführt, worin das Cholesterin leicht löslich ist.

Tabelle III.

Cholesterin in Phenol, $C_{26}H_{43}OH$, $M = 372$.

D	P	L	M	Procentgehalt der Lösung	Anzahl der Moleküle Cholesterin in 1000 Molekülen Phenol
0·17	0·2558	33·33	343	0·76	2
{0·37	0·3178	16·5	395·7	1·8	4·4}
{0·52	0·4181	16·5	370	2·47	5·8}
{0·37	0·3402	16·18	432	2	5·5}
{0·26	0·228	16·18	412	1·38	3·5}
0·55	0·4644	16·25	394	2·78	7
0·642	0·6525	17·90	431	3·5	9
0·734	0·6944	16·95	433	3·93	12·5

Die Bestimmung des Moleculargewichtes des Bilirubins durch Nencki und Rotschy kann, wie schon eingangs hervorgehoben, wegen der Zersetzlichkeit und Schwerlöslichkeit desselben nicht als entscheidend für die eine oder die andere Formel angesehen werden. Bekanntlich erhielt Maly durch Reduction des Bilirubins mittelst Natriumamalgam das Hydrobilirubin, identisch mit dem von Jaffé aus Harn erhaltenen Urobilin. Die gut stimmenden Analysen Maly's entsprechen der Formel $C_{32}H_{40}N_4O_7$. Und gerade die Zusammensetzung des Hydrobi-

lirubins war für **Maly** eine Veranlassung, die **Städeler**'sche Formel des Bilirubins zu verdoppeln, da dann die Bildung des Reductionsproductes aus dem Bilirubin sich auf die einfachste Weise ergibt:

$$C_{32}H_{36}N_4O_6 + H_2 + H_2O = C_{32}H_{40}N_4O_7.$$

Nun hat Hydrobilirubin die gute Eigenschaft, sich sowohl in Eisessig, wie in Phenol leicht zu lösen, und es war von hohem Interesse, zu sehen, ob dieser Farbstoff, dessen aus der Elementaranalyse abgeleitete Formel nicht theilbar ist, dem **Raoult**'schen Gesetze folgen würde. Auf die Bitte von Prof. **Nencki** hatte Herr Prof. **Maly** die grosse Freundlichkeit, das Hydrobilirubin rein darzustellen und mir etwas über 1·5 *g* zu übersenden. Das Präparat war zuletzt in Ammoniak gelöst und mit HCl gefällt. Ich habe es vor dem Gebrauch über H_2SO_4 im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Nach einigen Vorversuchen über die Löslichkeit des Farbstoffes habe ich folgende Bestimmungen in Phenol ausgeführt.

Hydrobilirubin $C_{32}H_{40}N_4O_7$, $M = 592$.

D	*P*	*L*	*M*, gefunden	Procentgehalt der Lösung	Anzahl der Moleküle Hydrobilirubin auf 1000 Moleküle Phenol
0·20	0·212	16·77	480	1·2	2
0·42	0·4117	18·14	410	2·2	3·5
0·65	0·6208	13·26	550	4·4	7·4

Aus den mit Cholesterin und Cholalsäure erhaltenen Zahlen geht zunächst hervor, dass das Moleculargewicht dieser beiden Körper der einfachen Formel entspricht. Sodann zeigen meine Versuche, dass sehr verdünnte Lösungen in Phenol ganz abweichende Zahlen ergeben. So wurde für die Cholalsäure bei einer 0·7%igen Lösung und einer Depression von 0·166° $M = 395$ statt 502 gefunden. Erst eine einprocentige Lösung

ergab einen dem richtigen Moleculargewichte nahestehenden Werth. Noch auffallender ist dies bei Hydrobilirubin, wo selbst eine 2·2⁰/₀ige Lösung und eine Depression von 0·42° eine viel zu niedrige Zahl ergab. Erst als ich fast gesättigte Lösungen des Farbstoffes in Phenol anwendete, erhielt ich der Formel $C_{32}H_{40}N_4O_7$ naheliegende Zahlen. Nencki und Rotschy haben allerdings ebenfalls fast gesättigte Lösungen des Bilirubins in Phenol angewendet und dabei für diesen Farbstoff Werthe erhalten, welche ziemlich der einfachen Formel entsprechen. Doch ist eben die Löslichkeit des Bilirubins in Phenol mehr wie zwölfmal geringer und es bleibt eine offene Frage, ob solche verdünnte Lösungen in Phenol dem Raoult'schen Gesetze folgen. Ein weiterer Unterschied zwischen der Cholalsäure und dem Cholesterin besteht darin, dass, während das letztere bei wachsender Concentration höhere Zahlen für das Moleculargewicht ergibt, die Cholalsäure selbst bei einer Concentration von 15 bis 20 Molekülen auf 1000 Moleküle Phenol und dementsprechend einer Depression von 0·8—2° stets um ein Geringes kleinere Zahlen, als wie das theoretisch berechnete Moleculargewicht ergibt.

So wichtig und einfach die Raoult'sche Methode zur Bestimmung des Moleculargewichtes selbst complicirt zusammengesetzter, nicht flüchtiger Substanzen ist, so kann sie doch nur verwendet werden um zu entscheiden, ob die aus der Elementaranalyse hervorgehende einfachste Formel oder ein Multiplum desselben dem wahren Moleculargewichte der betreffenden Verbindung entspricht. Bei Substanzen von hohem molecularem Gewichte, wo plus oder minus H_2, CH_2 oder H_2O nur wenig die procentische Zusammensetzung beeinflusst, wird man durch die Raoult'sche Methode wegen der weiten Fehlergrenzen keine definitive Aufklärung erhalten, wie dies übrigens auch schon von anderen Experimentatoren hervorgehoben worden ist. So hat z. B. Latschinoff, wie schon erwähnt, die Formel $C_{25}H_{42}O_5$ für die Cholalsäure statt der von Strecker ermittelten und auch von anderen Chemikern, die die Gallensäuren untersuchten, adoptirten Formel $C_{24}H_{40}O_5$, aufgestellt. Die von mir erhaltenen Zahlen, sowohl in Eisessig wie in Phenol, stehen näher der Strecker-schen Formel. Es wäre jedoch unzulässig, einzig auf Grund

dieser Bestimmungen die Latschinoff'sche Formel zu verwerfen. Die Raoult'sche Methode wird in der Zukunft immer mehr angewendet. Es ist jedoch nöthig, sich dabei nicht auf ein einziges Lösungsmittel zu beschränken, sondern womöglich mehrere zu verwenden. Man muss sich auch stets vergegenwärtigen, dass der Raoult'sche Werth T bei einem und demselben Lösungsmittel für verschiedene Körperklassen nicht immer denselben Werth hat und dass die Concentration der Lösungen stets berücksichtigt werden muss.

Der Werth T, d. h. die „moleculare Depression", kann, wie van t'Hoff gezeigt hat, aus der latenten Schmelzwärme und der absoluten Schmelztemperatur abgeleitet werden. Will man für eine Klasse von Verbindungen den Werth T empirisch bestimmen, so verfährt man am besten nach den Angaben von Raoult, indem man sich eine Curve anlegt, auf deren Abscissen die Depressionen, auf deren Ordinaten die Werthe für den Erniedrigungscoëfficienten — den Werth A in der Raoult'schen Formel — aufgetragen werden.

VII. SITZUNG VOM 13. MÄRZ 1890.

Der Secretär legt das eben erschienene Heft VIII—X (October—December 1889) des 98. Bandes, Abtheilung I der Sitzungsberichte, ferner das Heft I (Jänner 1890) des 11. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Die fürstl. Liechtenstein'sche Hofkanzlei in Wien macht mit Zuschrift vom 3. März l. J. die Mittheilung, dass Seine Durchlaucht der regierende Fürst Johann von und zu Liechtenstein, Ehrenmitglied der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften, zur Förderung der wissenschaftlichen Durchforschung Kleinasiens für die nächsten sechs Jahre von diesem Jahre angefangen einen Beitrag von jährlich fünftausend Gulden ö. W. zu widmen und der kaiserlichen Akademie zur Verfügung zu stellen beabsichtigt, wobei Seine Durchlaucht dem besonderen Wunsche Ausdruck gibt, dass diese Widmung den österreichischerseits bereits mit glücklichem Erfolge begonnenen archäologischen Forschungen in Kleinasien zugewendet werden möge.

Das c. M. Herr Hofrath A. Bauer übersendet eine Arbeit aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien: „Zur Analyse der Harze und Balsame", von Max Bamberger.

Herr Dr. Josef Schaffer, Privatdocent und Assistent am histologischen Institute der k. k. Universität in Wien, überreicht

eine Abhandlung: „Über das Verhalten fossiler Zähne im polarisirten Lichte."

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Voyage of H. M. S. Challenger 1873—1876. Reports on the results. Published by Order of Her Majesty's Gouvernment. Physics and Chemistry. Vol. II. — Zoology. Vol. XXXII. London, 1889; 4°.

Über Schmidt's Verfahren zur Umwandlung von Ölsäure in feste Fettsäuren

von

Rudolf Benedikt.

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung vom 6. März 1890.)

Die Kerzenfabriken verarbeiten feste Fette — in Europa namentlich Rinder- und Hammeltalg und Palmöl — auf Stearin, welches eine Mischung von Stearinsäure und Palmitinsäure darstellt, wobei die flüssige Ölsäure als minderwertiges Nebenproduct abfällt. Es ist seit längerer Zeit bekannt, dass die Ausbeute an Stearin grösser wird, wenn man die Fette mit concentrirter Schwefelsäure statt mit Kalk oder hochgespanntem Wasserdampf verseift, indem dann ein Theil der Ölsäure in eine feste Fettsäure verwandelt wird, und zwar, wie ich vor Kurzem nachgewiesen habe,[1] in die von A. Saytzeff[2] entdeckte Isoölsäure. Die Mehrausbeute an festen Fettsäuren beläuft sich nach Versuchen von Stas auf 15—17%. In guter Übereinstimmung damit habe ich aus einem in einer renommirten Fabrik mittelst Schwefelsäureverseifung bereiteten Kerzenmaterial 15·5% Isoölsäure aufgefunden.

Dieses Verfahren hat jedoch einerseits die Kalkverseifung nur zum Theil verdrängen können, weil dieselbe bei der Verarbeitung reinerer Fette immer noch gewisse Vortheile bietet anderseits liefert es doch noch 20—30% Ölsäure.

Die Bestrebungen, Ölsäure technisch in feste Fettsäuren überzuführen, haben bisher noch keinen durchschlagenden Erfolg

[1] Monatshefte für Chemie, 9, 518.

[2] Journ. f. prakt. Chemie, [2] 37, 269.

gehabt. Man hat die Umwandlung in Elaïdinsäure, Palmitinsäure und in Stearinsäure versucht.

Die Einwirkung von salpetriger Säure ist nur bei frischer Ölsäure einigermassen regelmässig, auch ist Elaïdinsäure ein schlechtes Kerzenmaterial.

Die Umwandlung in Palmitinsäure durch Schmelzen mit Ätzalkalien nach Varrentrapp ist wohl wiederholt im Grossen versucht worden, scheint sich aber nicht als ökonomisch erwiesen zu haben.

Uber das Verfahren von P. de Wilde und A. Reychler,[1] welche die Ölsäure durch Erhitzen mit wenig Jod, Brom oder Chlor in Stearinsäure überführen, liegen noch keine Erfahrungen vor.

Herr Max v. Schmidt hat nun eine neue Methode zur Erzeugung von festen Fettsäuren aus Ölsäure gefunden und mir bereitwilligst gestattet, die Reactionen, welche derselben zu Grunde liegen, im Laboratorium zu studiren, wofür ich ihm meinen besten Dank sage.

Nach seinen Angaben werden 10 Theile Ölsäure mit 1 Theil Chlorzink auf 180° C. erhitzt, dann mehrmals mit verdünnter Salzsäure, endlich mit reinem Wasser ausgekocht, vollständig vom Wasser getrennt, und sodann, geradeso wie dies mit den nach dem Schwefelsäure-Verseifungsverfahren gewonnenen Fettsäuren geschehen muss, mit überhitztem Wasserdampf destillirt. Das Destillat wird nach dem Erkalten durch Abpressen mit Kalt- und Warmpressen in Kerzenmaterial und Ölsäure getrennt.

Die Ölsäure, welche ich zu den in Folgendem beschriebenen Versuchen verwendete, war in der Fabrik von H. Trommsdorff in Erfurt aus Rindertalg mit Ausschluss von vegetabilischen Fetten, welche stets Linolsäure enthalten,[2] bereitet worden und erwies sich bei der Prüfung als frei von festen Fettsäuren, indem sie die richtige Jodzahl zeigte und ein in Äther vollständig lösliches Bleisalz gab.

Je 500 *g* Ölsäure und 50 *g* Chlorzink wurden in einer Glasflasche im Ölbade unter Anwendung eines in das letztere eingetauchten Reichert'schen Thermoregulators erhitzt. Die Temperatur soll möglichst genau bei 185° gehalten werden, steigt sie

[1] Bull. soc. chim., [3], 1, 295.

[2] Benedikt und Hazura, Monatshefte für Chemie, 10, 353.

über 195°, so erhält man kein festes Product. Die Reaction beginnt bei etwa 180° und gibt sich durch ein schwaches Schäumen kund, welches von entweichendem Wasserdampf herrührt. Man beschleunigt den Process durch Umrühren mit einem Glasstabe. Das am Boden liegende Chlorzink ist, wie man mit dem Glasstabe leicht fühlen kann, bald aufgelöst. Von Zeit zu Zeit nimmt man einen Tropfen der Flüssigkeit heraus, kocht ihn in einem Proberöhrchen mit verdünnter Salzsäure und kühlt dann in fliessendem Wasser ab. Wenn der aufschwimmende Öltropfen erstarrt, ist die Reaction beendet.

Der Inhalt der Flasche wird noch heiss auf verdünnte Salzsäure gegossen, und damit mittelst einströmenden Wasserdampfes gekocht. Man wiederholt diese Operation so oft, bis der saure Auszug nach der Neutralisation mit Ammoniak durch Schwefelammonium nicht mehr getrübt wird, und wäscht das Product schliesslich mit Wasser.

Die Destillation wurde in gewöhnlichen Destillirkolben bei auf 120—150 *mm* vermindertem Luftdruck vorgenommen, da zur Destillation mit überhitztem Wasserdampf keine gut regulirbare Vorrichtung zur Verfügung stand und eine solche auch im Kleinen schwer ausführbar ist. Eine weitere Druckverminderung ist nicht statthaft, da der Kolbeninhalt sonst sehr stark schäumt und in die Vorlage übersteigt. Das Destillat ist weiss mit gelblichem Stich. Es lässt sich durch Aufstreichen auf Thonplatten leicht von den flüssigen Antheilen befreien und erscheint nach dem Zusammenschmelzen als rein weisse, grosskrystallinische Masse.

Zur Untersuchung gelangten:

1. Das von Chlorzink befreite, noch nicht destillirte Product.

2. Das Rohdestillat, welches noch die flüssigen Antheile enthält.

3. Der feste Theil des Destillates, das eigentliche Kerzenmaterial.

1. Untersuchung des Fettgemenges vor der Destillation.

Wo, wie in dem vorliegenden Falle, ein complicirtes Gemisch von Fettkörpern zur Untersuchung vorliegt, erweisen sich alle bekannten Trennungsmethoden meist als gänzlich unzulänglich. Dagegen erhält man durch die sogenanten „quantita-

tiven Reactionen"[1] leicht raschen und sicheren Aufschluss über die Natur, und was besonders werthvoll ist, über das quantitative Verhältniss der einzelnen Bestandtheile.

Die Untersuchung ergab folgende Zahlen:

Säurezahl	124·9
Verseifungszahl	179·7
Ätherzahl	54·8
Constante Säurezahl	125·7
Constante Verseifungszahl	180·8
Constante Ätherzahl	55·1
Acetylsäurezahl[2]	114·9
Acetylverseifungszahl[2]	201·0
Acetylzahl[2]	86·1
Jodzahl	36·0

Aus diesen Resultaten lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

Die Säurezahl ist gegenüber der Ölsäure mit der Säurezahl 198·9 bedeutend erniedrigt. Somit muss ein Theil der Ölsäure entweder polymerisirt oder in Anhydride verwandelt worden sein.

Das Auftreten einer Ätherzahl, welche sich aus der Differenz zwischen Verseifungszahl und Säurezahl ergibt, deutet auf die Gegenwart verseifbarer Anhydride.

Aber auch die Verseifungszahl ist mit 179·7 immer noch für ein Gemisch von Fettsäuren, welche auf eine Carboxylgruppe nicht mehr als 18 Kohlenstoffatome enthalten, mit Anhydriden derselben Ordnung noch zu niedrig. Es muss demnach Polymerisation oder die Bildung von unverseifbaren Anhydriden eingetreten sein.

Zur Ermittlung eines Gehaltes an unverseifbaren Anhydriden wurden 100 *g* des Fettgemisches in Weingeist gelöst, mit 40 *g* in wenig Wasser gelöstem Ätznatron versetzt und gekocht.

Zur Extraction unverseifter Antheile aus Seifenlösungen ist Äther wenig geeignet, weil sich die Schichten nach dem Schütteln schwer trennen. Man schüttelt daher die alkoholische Flüssig-

---

[1] Benedikt: Analyse der Fette.

[2] Benedikt und Ulzer, Monatshefte für Chemie, 8, 41.

keit am besten mit Petroleumäther und setzt, falls sich die Flüssigkeiten mit einander mischen, nachträglich noch etwas Wasser zu, worauf die Trennung rasch und scharf erfolgt. Die Seifenlösung wurde in dieser Weise dreimal extrahirt, die Auszüge mit Wasser gewaschen, abdestillirt, der Rückstand unter wiederholtem Zusatz von etwas Alkohol erst auf dem Wasserbade und dann bei 105° getrocknet. Sein Gewicht betrug 8 *g*, entsprechend 8%.

Dieses Anhydrid wird durch alkoholische Kalilauge erst bei 150° verseift. Es stellt eine zähe Flüssigkeit von gelber Farbe dar und ist unlöslich in Alkohol. Es addirt kein Jod und zeigt weder eine Säure- noch eine Verseifungszahl.

Constante Säure-, Verseifungs- und Ätherzahl. Diese Zahlen wurden in der Weise ermittelt, dass 20 *g* des Fettes mit alkoholischer Kalilauge verseift und dann durch Verdünnen mit Wasser, Zusatz von Salzsäure und Kochen bis zur vollständigen Vertreibung des Alkohols wieder abgeschieden wurden. Das geschmolzene Fett wurde abgehoben und filtrirt.

Die nach dem gewöhnlichen Verfahren neuerlich ermittelten Zahlen, sind die „constanten" Säure-, Verseifungs- und Ätherzahlen. Es handelt sich bei dieser Bestimmung wesentlich nur um die constante Ätherzahl, welche sich aus der Differenz zwischen Verseifungs- und Säurezahl ergibt.

Die constante Ätherzahl deutet mit Bestimmtheit auf die Gegenwart solcher Anhydride, welche durch Alkalien zwar in die Alkalisalze der entsprechenden Säuren übergeführt werden, sich aber sofort wieder zurückbilden, wenn diese Salze durch Säuren zerlegt werden.

Zur Isolirung dieses leicht verseifbaren Anhydrides wurde die stark alkalische, weingeistige Seifenlösung benützt, aus welcher mit Petroleumäther das unverseifbare flüssige Anhydrid extrahirt worden war. Die Flüssigkeit wurde mit heissem Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert und auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Vertreibung des Alkohols eingedampft.

Die aufschwimmende Fettschichte, welche 100 *g* des ursprünglichen Productes entsprach, wurde abgehoben, mit Wasser gewaschen und musste nun auf das Genaueste mit Natronlauge neutralisirt werden, da schon der geringste Überschuss einen

Theil des Anhydrides verseift und damit der nachfolgenden Extraction entzogen hätte. Zu diesem Zwecke wurde die ganze Substanz in 500 cm^3 Alkohol gelöst, davon 50 cm^3 abgemessen, mit Phenolphtaleïn versetzt und mittelst einer Burette mit einer verdünnten, nicht titrirten Natronlauge tropfenweise bis zur beginnenden Rothfärbung versetzt, wozu 39·4 cm^3 nothwendig waren. Demnach mussten die restlichen 450 cm^3 Fettlösung $9 \times 39\cdot4 = 354\cdot6$ cm^3 Natronlauge erfordern. Die Lösung konnte daher unter Umschwenken sofort mit 340 cm^3 Natronlauge versetzt werden und wurde dann vorsichtig zu Ende titrirt. Durch Extraction mit Petroleumäther wurden nun 28 *g* einer weissen krystallinischen Masse erhalten, welche nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist gekrümmte Nadeln bildete und bei 51·2° schmolz. Das Product zeigt keine Jodzahl und keine Säurezahl, die Verseifungszahl wurde zu 199 gefunden. Dasselbe ist offenbar mit dem von Geitel[1] entdeckten Lacton der γ-Oxystearinsäure, dem Stearolacton identisch. Damit stimmt auch das Ergebniss der Elementaranalyse überein:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{34}O_2$
C	76·41	76 60
H	12·05	12·05
O	—	11·35
		100·00

Die quantitative Zusammensetzung des nicht destillirten Einwirkungsproductes von Chlorzink auf Ölsäure kann nun in folgender Weise berechnet werden.

Die constante Ätherzahl ist gleich der gewöhnlichen Ätherzahl, folglich sind keine bleibend verseifbaren Anhydride vorhanden.

Die constante Ätherzahl ist 55·1. Reines Stearolacton hat die Ätherzahl 198·9, folglich enthält die Substanz $55100 : 1989 = 27\cdot7$ oder rund 28% Stearolacton, was mit der directen Bestimmung vollständig übereinstimmt.

[1] Journ. f. prakt. Chemie, [2], 37, 84.

Aus der **Jodzahl** findet man den Gehalt an Olsäure, respective an Ölsäure und Isoölsäure zusammen. Da reine Ölsäuren 90·07% Jod addiren, entspricht die Jodzahl 36 einem Gehalte von 40% Ölsäuren.

Die **Acetylzahl** wird aus der Differenz der Acetylverseifungszahl und Acetylsäurezahl gebildet, sie beträgt, wie oben ersichtlich, 86·1. Davon ist die constante Verseifungszahl in Abzug zu bringen.

Acetylzahl	86·1
Constante Verseifungszahl	55·1
Reine Acetylzahl	31·0

Die **reine Acetylzahl** entspricht dem Gehalte an gewöhnlicher Oxystearinsäure.

Den Gehalt der nicht acetylirten Fettmasse an Oxystearinsäure findet man durch folgende Überlegung:

Es sei:

ξ der Procentgehalt der nicht acetylirten Fettmasse an durch Acetyl ersetzbaren Wasserstoff,

X deren Procentgehalt an einer Oxysäure vom Molekulargewicht M,

c die reine Acetylzahl,

b diejenige Menge Wasserstoff, welche dem in Procenten ausgedrückten Acetylgehalt in der acetylirten Probe äquivalent ist.

Aus 100 Theilen der nicht acetylirten Substanz entstehen $100+42\xi$ Theile acetylirter Substanz, da Acetyl C_2H_3O das Äquivalent 43 hat und somit die Gewichtsvermehrung für jedes Procent Wasserstoff $43-1=42$ beträgt.

Daraus folgt

$$\xi : b = 100+42\xi : 100$$

$$\xi = \frac{100b}{100-42b} \qquad 1)$$

Da die Acetylzahl die zur Abspaltung des Essigsäurerestes nothwendige Menge Kalihydrat in Zehntelprocenten angibt, so ist die dem Acetyl entsprechende Wasserstoffmenge

$$b = \frac{c}{10} : 56\cdot 1 = \frac{c}{561}\cdot$$

Ferner ist

$$X = \xi M \text{ und } \xi = \frac{X}{M}.$$

Setzt man diese Werthe in Formel 1) ein, so erhält man

$$X = \frac{100cM}{56100-42c} \qquad 2)$$

Das Molekulargewicht der Oxystearinsäure $C_{18}H_{36}O_3$ ist 300, c wurde durch den Versuch zu 31·0 gefunden. Folglich ist der Gehalt an Oxystearinsäure

$$X = \frac{100 \times 31 \times 300}{56100-42 \times 31} = 16\cdot97\%.$$

Somit hat das nicht destillirte Fett näherungsweise folgende Zusammensetzung:

Flüssiges Anhydrid	8%
Stearolacton	28
Oxystearinsäure	17
Ölsäure	40
Gesättigte Fettsäuren..........	7
Summe ...	100%

Wie aus dieser Zusammenstellung ersichtlich, ist der Gehalt an „gesättigten Fettsäuren" aus der Differenz ermittelt worden, doch lässt sich die angegebene Zahl noch vermittelst der direct ermittelten Säurezahl auf ihre Richtigkeit prüfen.

Säurezahl der Fettmasse	124·9
40% Ölsäure bedingen eine Säurezahl	79·6
17% Oxystearinsäure bedingen eine Säurezahl	31·8
Rest......	13·5

Es sind somit neben Ölsäure und Oxystearinsäure noch andere Fettsäuren vorhanden, zu deren Absättigung 13·5‰ der Fettmasse an Kalihydrat verbraucht werden.

Die Säurezahl dieser Fettsäuren im isolirten Zustande ergibt sich aus der Proportion

$$7 : 13\cdot5 = 100 : S$$

und somit

$$S = 193.$$

Dieselbe fällt nahezu mit der Säurezahl der Ölsäure 198·9 zusammen, doch ist die Bestimmung natürlich nicht genau, da die Menge dieser gesättigten Fettsäuren nur aus der Differenz erschlossen ist.

Ein weiteres gewichtiges Argument für die Annahme, dass sich gesättigte Fettsäuren in dem analysirten Gemisch befinden, bietet das Verhalten von Ölsäure gegen Chlorzink bei Temperaturen, welche 195° übersteigen.

Eine durch zwei Stunden auf 200° erhitzte, nachher mit Salzsäure ausgekochte Mischung von Ölsäure mit 10% Chlorzink war dickflüssig und in Alkohol nur theilweise löslich. Sie zeigte folgende Constanten:

Säurezahl	113
Verseifungszahl	142
Acetylverseifungszahl	140
Jodzahl	22

Aus dem Umstande, dass die Verseifungs- und die Acetylverseifungszahlen gleich gross sind, ergibt sich die Abwesenheit von Oxystearinsäure, welche bei der Steigerung der Temperatur von 185 auf 200° wohl zum grössten Theil in ihr unverseifbares Anhydrid übergeführt wurde, wodurch sich der Gehalt des Productes an demselben von 8 auf 21% erhob.

Ein directer Versuch mit reiner Oxystearinsäure, welche mir seinerzeit von Herrn Leopold Mayer zur Verfügung gestellt worden war, hat in der That gezeigt, dass sich dieselbe beim Erhitzen mit Chlorzink auf 200° in eine zähe, in Kalilauge unlösliche Flüssigkeit verwandelt.

Der Ölsäuregehalt ist, wie sich aus der Jodzahl 22 ergibt, von 40 auf 24% gesunken.

Die Betrachtung der Säurezahl ergibt Folgendes:

Säurezahl	113
Säurezahl entsprechend 24% Ölsäure	48
Differenz	65

In einem Gramm der Substanz müssen also noch so viel andere Säuren enthalten sein, dass deren Menge im Stande ist, 65 *mg* Kalihydrat abzusättigen. Diese Differenz ist eine so grosse, dass sie unmöglich auf Versuchsfehler zurückgeführt werden kann, und da die Analyse die Abwesenheit von Oxyfettsäuren ergab, kann dieser Rest nur aus gesättigten, nicht hydroxylhaltigen Säuren bestehen. Dieselben sind sämmtlich, oder doch zum grössten Theile flüssig und liefern auch kein festes Destillat, sind also vorläufig für die Technik unbrauchbar.

2. Untersuchung des Rohdestillates.

Die unter vermindertem Druck destillirte Masse gab nach dem Waschen mit Wasser folgende Zahlen:

Säurezahl	126·3
Verseifungszahl	188·1
Ätherzahl	61·8
Acetylsäurezahl	127·0
Acetylverseifungszahl	189·0
Acetylzahl	62·0
Jodzahl	47·1
Unverseifbares	13·6%

Die Menge des unverseifbaren Antheiles wurde einerseits direct durch Extraction der alkoholischen Seifenlösung mit Petroleumäther und Wägen des Rückstandes, anderseits aus der Differenz bestimmt, indem die extrahirte Seife mit Salzsäure zerlegt und das abgeschiedene Fett wieder gewogen wurde.

Der unverseifbare Antheil bildet ein leicht bewegliches, hellgelbes Öl, welches nicht mehr aus Anhydriden, sondern, wie die Elementaranalyse lehrt, aus Kohlenwasserstoffen besteht, denen geringe Mengen sauerstoffhältiger Körper beigemischt sind. ($C = 84\cdot10$, $H = 13\cdot70$, $O = 2\cdot20$).

Die Jodzahl des Unverseifbaren ist 74·1.

Die Zusammensetzung des Rohdestillates ergibt sich aus den oben angeführten Zahlen, wie folgt:

Der Ätherzahl 61·8 entsprechen 31% Stearolacton.

Da die Ätherzahl gleich ist der Acetylzahl, ist keine Oxystearinsäure vorhanden.

An der Jodzahl participiren die Ölsäuren und das Unverseifbare.

13·6% Unverseifbares mit der Jodzahl 74·1 absorbiren 8·1% Jod.

Somit bleiben für die Ölsäuren 47·1—8·1 = 39·0% Jod. Der Gehalt an Ölsäure und Isoölsäure beträgt demnach 43·3%.

Die Zusammensetzung des Rohdestillates ist demnach:

Unverseifbares	13·6%
Ölsäure und Isoölsäure	43·3
Stearolacton	31·0
Gesättigte Fettsäuren	12·1
	100·0%

Auch hier ist die Anwesenheit gesättigter Fettsäuren durch die Säurezahl angezeigt, da dieselbe weit höher ist (126·3), als der ermittelten Ölsäuremenge (43·3%, beziehungsweise Säurezahl 86) entspricht.

Die wesentlichsten, durch die Destillation bedingten Veränderungen sind somit einerseits der Zerfall des flüssigen Oxystearinsäureanhydrides, anderseits die Umwandlung der gewöhnlichen Oxystearinsäure in Isoölsäure und Ölsäure.[1]

Die Isoölsäure aus dem Fettgemische in reinem Zustande zu isoliren ist mir bisher nicht gelungen. Die von Saytzeff angewandte Methode, welche auf der verschiedenen Löslichkeit der Zinksalze in Alkohol beruht, gab in diesem Fall ganz unbefriedigende Resultate. Es konnte dabei zwar in einzelnen Fractionen eine Anreicherung von Isoölsäure bis auf 70% constatirt werden, eine vollständige Trennung wurde jedoch nicht erzielt.

3. Untersuchung des festen Antheiles des Destillates (Kerzenmasse).

In der Praxis wird das Rohdestillat durch kaltes und warmes Abpressen von den flüssigen Antheilen befreit, im Laboratorium wurde diese Trennung durch Aufstreichen auf poröse Platten bewirkt.

[1] Saytzeff, Journ. für prakt. Chemie, [2], 37, 269.

Der vollkommen trockene Rückstand erstarrt nach dem Zusammenschmelzen zu einer ganz harten, krystallinischen Masse, welche auf Papier keinen Fettfleck macht und höchstens noch Spuren von flüssiger Ölsäure enthalten kann. Ihr Schmelzpunkt liegt meist bei 41—42°.

Die Untersuchung ergab:

Säurezahl	53·3
Verseifungszahl	204·3
Ätherzahl	151·0
Acetylverseifungszahl	205·0
Jodzahl	14·0

Daraus berechnet sich nach den früher aufgestellten Grundsätzen die Zusammensetzung des Kerzenmateriales:

Stearolacton	75·8%
Isoölsäure	15·7
Gesättigte Fettsäuren	8·5
	100·0%

Und weiter:

Säurezahl der Kerzenmasse	53·3
Säurezahl von 15·7% Isoölsäure	31·2
Säurezahl von 8·5% Fettsäuren	22·1

Da 8·5% der gesättigten Fettsäuren 22·1 Säurezahl liefern, so käme diesen Fettsäuren im isolirten Zustande die Säurezahl 260 und nach der Formel

$$M = \frac{56 \cdot 1 \times 1000}{260}$$

das mittlere Molekulargewicht 216 zu, vorausgesetzt, dass dieselben nicht auch Dicarbonsäuren enthalten.

Das Max v. Schmidt'sche Verfahren liefert demnach ein zum grössten Theil aus Stearolacton und Isoölsäure bestehendes Kerzenmaterial. Die Einwirkung von Zinkchlorid auf

Ölsäure verläuft derjenigen von Schwefelsäure analog. Es bilden sich offenbar zwei isomere Chlorzinkadditionsproducte, gerade wie sich dort zwei Oleïnschwefelsäuren bilden. Dieselben zerfallen beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Oxystearinsäuren und Chlorzink. Dieselben Oxystearinsäuren hat Geitel aus dem Einwirkungsproduct von Schwefelsäure auf Ölsäure erhalten. Die eine geht unter Wasseraustritt sofort in Stearolacton über, wesshalb sie nach Geitel als γ-Oxystearinsäure anzusehen ist.

Die Bildung einer solchen Säure verlangt aber, dass sich die doppelte Bindung in der Ölsäure am γ-Kohlenstoff befindet, wodurch Saytzeff's Ansicht, dass Ölsäure die Constitution

$$CH_3—(CH_2)_{13}—CH = CH—CH_2—COOH$$

habe, eine weitere Bestätigung findet.

Der zweiten Oxystearinsäure kommt dann die Formel einer β-Oxysäure zu.

β-Oxysäure geht, wie Saytzeff ebenfalls nachgewiesen hat, leicht in ein Anhydrid über, welches durch alkoholische Kalilauge erst bei 150° C. zerlegt wird. Es ist dies das in dem Einwirkungsproduct von Chlorzink auf Ölsäure enthaltene „unverseifbare Anhydrid".

Diese Oxystearinsäure liefert nach Saytzeff bei der Destillation Ölsäure und die feste Isoölsäure, woraus sich deren Vorkommen in der Kerzenmasse erklärt.

Die in dem nicht destillirten, namentlich in zu hoch erhitztem Producte auftretenden „gesättigten Fettsäuren" dürften Dicarbonsäuren mit ringförmiger Bindung eines Theiles ihrer Kohlenstoffatome sein, entstanden durch Aneinanderlagerung zweier Molecüle Ölsäure oder Oxystearinsäure. Sie erfordern noch ein eingehendes Studium.

Zur Analyse der Harze und Balsame

von

Max Bamberger.

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

Benedikt und Grüssner[1] haben einen einfachen Apparat zur Methoxylbestimmung nach Zeisel beschrieben, und denselben zur Untersuchung der ätherischen Öle und Harze empfohlen. Eine Reihe von Daten über die ätherischen Öle haben die Genannten bereits selbst veröffentlicht,[2] mir wurde die Untersuchung der Harze überlassen.

Die untersuchten Harze haben mir Herr Hofrath Vogl und Herr Professor v. Höhnel mit der grössten Bereitwilligkeit zur Verfügung gestellt. Die Resultate sind ebenso wie die der oben citirten Abhandlung auf Zehntelprocente Methyl bezogen, wobei der Gehalt an anderen durch Jodwasserstoffsäure abspaltbaren Radicalen (Äthyl, Benzyl etc.) durch die äquivalente Methylmenge ersetzt erscheint.

Die von mir erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle niedergelegt, wobei zu bemerken kommt, dass in nahezu der Hälfte der untersuchten Harze und Balsame keine Methoxylgruppe nachgewiesen werden konnte, und in der Tabelle durch das Zeichen 0 zum Ausdrucke gebracht wurde.

---

1 Chemiker-Zeitung, 1889, 13, Nr. 53.
2 Chemiker-Zeitung, 1889, 13, Nr. 67.

Nr.	Name der Harze oder Balsame	Methylzahl		Anmerkung
1.	Aloë hepatica	3·9		—
2.	Aloë lucida	0		—
3.	Ammoniacum	11		Persien
4.	Asa foetida	18		—
5.	Benzoëharz, Siam	28·5	30[1]	—
6.	Benzoëharz, Sumatra	16·5	16·2	—
7.	Benzoëharz Sumatra (Mandel)	13·3		—
8.	Bdellium	0		Afrika
9.	Canadabalsam	0		—
10.	Copaivabalsam	0		—
11.	Copal	0		Zanzibar
12.	Colophonium	0		—
13.	Dammar	0		—
14.	Drachenblut	33·8		Sundainsel
15.	Enphorbium	0		Afrika
16.	Elemi *(Icica Icicariba)*	0		—
17.	Fichtenharz *(Pinus Taeda)*	0		—
18.	Harz *(Pinus halepensis)*	0		Südösterreich
19.	Harz *(Pinus laricio)* Überwallungsharz	49·6	50·9	—
20.	Galbanum	3·7	4	—
21.	Gummigutt	0		Hinterindien
22.	Guajacharz	83·8	84	—
23.	Jalappenharz	0		—
24.	Kaurie dammara	7·1		—
25.	Ladanum	0		—
26.	Liquidambar	0		—
27.	Myrrhe	13·6	13·2	—
28.	Mastix	0		—
29.	Olibanum	5·3		Afrika
30.	Oppoponax	9·9		Kleinasien

[1] Die Zahlen der zweiten Columne sind Resultate von Controlbestimmungen.

Nr.	Name der Harze oder Balsame	Methylzahl	Anmerkung
31.	Perubalsam	14·4	—
32.	Storax calamitus	0	Kleinasien
33.	Scammonium	0	Smyrna
34.	Sandarac	0	Kleinasien
35.	Schellack	0	—
36.	Tacamahac...............	0	—
37.	Terpentin, venetianischer ..	0	—
38.	Tolubalsam	46·8	—
39.	Xantorrhoeaharz, gelbes ...	26·4	—
40.	Xantorrhoeaharz, rothes ...	32·7	—

Beispiele über die Anwendbarkeit dieser Methode zur Lösung analytischer Aufgaben gedenke ich demnächst an anderer Stelle zu geben.

Herrn Ehmann, der mich bei diesen Versuchen unterstützte, sage ich meinen besten Dank.

VIII. SITZUNG VOM 20. MÄRZ 1890.

Der Secretär legt das Autoren- und Sachregister zu Bd. X. der Monatshefte für Chemie vor.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. C. Claus überreicht die erschienenen Fortsetzungen des Werkes: „Arbeiten aus dem zoologischen Institute der k. k. Universität in Wien und der zoologischen Station in Triest". Bd. VIII, Heft I. (1888) und Heft II und III (1889).

Ferner theilt Herr Hofrath Claus die Ergebnisse seiner Untersuchungen: „Über die Organisation der Cypriden" mit.

Das w. M. Herr Hofrath L. v. Barth überreicht eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium des k. und k. Militär-Sanitäts-Comités in Wien, von Oberarzt Dr. Ladislaus Niemiłowicz, unter dem Titel: „Glycerinbromal und Tribrompropionsäure."

Der Vorsitzende, Herr Hofrath Director J. Stefan, überreicht eine im k. k. physikalischen Institute der Wiener Universität ausgeführte Arbeit von Dr. Gustav Jäger: „Über die Wärmeleitungsfähigkeit der Salzlösungen."

Glycerinbromal (Tribrompropionsäurealdehyd) und Tribrompropionsäure

von

Oberarzt Ph. et Med. Dr. **L. Niemiłowicz.**

Aus dem chemischen Laboratorium des k. und k. Militär-Sanitäts-Comité's in Wien.

In der Absicht, zu einer Methode der quantitativen Glycerinbestimmung zu gelangen, habe ich die bereits früher von mir[1] publicirte Bromirungsweise der Alkohole auf das Glycerin ausgedehnt und bin dabei zu folgenden Resultaten gekommen.

Wenn man Glycerin in der **fünfzigfachen Menge** concentrirter Schwefelsäure auflöst, die Mischung mit Brom (Bromwasserstoffsäure, **spec. Gewicht 1·49**) deutlich roth färbt und erwärmt, so erfolgt die Entfärbung des Gemenges bei 125°, womit die Dehydrattemperatur für Glycerin gegeben ist.

Um nun bei dieser Temperatur grössere Mengen des Glycerins verarbeiten zu können, empfiehlt es sich, dieselben Apparate zu verwenden und diejenigen Bedingungen einzuhalten, wie es in der angeführten Arbeit für Alkohole beschrieben wurde.

Sobald man unter fleissigem Umschwenken die Dehydrattemperatur erreicht und die Flüssigkeit sich grösstentheils entfärbt hat, entfernt man die Flamme und lässt in den Reactionskolben aus dem aufgesetzten Scheidetrichter so viel Bromwasserstoffsäure zufliessen, dass der Kolbeninhalt fortwährend eine hellrothe Farbe behält. Nöthigenfalls regulirt man die Reaction durch Erhitzung und durch rascheres oder langsameres Zufliessenlassen der Bromwasserstoffsäure.

---

1 Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss., Bd. XCVIII, Abth. II, S. 1.

Man beobachtet dabei durch längere Zeit keine Ausscheidung. Dann erfolgt auf einmal eine Trübung, Tropfenbildung und Ausscheidung eines rothgefärbten Öles, welches den Boden des Gefässes bedeckt. Sobald sich die Trübung und die Öltropfen zeigen, erhitzt man wieder das Gemenge und trachtet die Temperatur bei ungefähr 125° zu erhalten. Dabei lässt man in dem Maasse, als sich die Flüssigkeit entfärbt, Bromwasserstoffsäure in kleinen Portionen zufliessen.

Bei Einhaltung dieser Bedingungen vermehrt sich das schwere Öl im Kolben so lange, bis etwas mehr als die Hälfte jener Menge von Bromwasserstoffsäure zugeflossen ist, welche nothwendig war, um die erste beginnende Trübung hervorzurufen. Von da an geht bei weiterem Zusatze von Bromwasserstoffsäure eine allmählige Entfärbung der Mischung vor sich, ohne dass gleichzeitig eine weitere Vermehrung des Öles zu bemerken wäre, und schliesslich tritt auch bei grossem Überschusse von Bromwasserstoffsäure bei der angegebenen Temperatur keine Veränderung auf.

Nach dem Auskühlen der Mischung entfernt man zuerst den grössten Theil der überstehenden Schwefelsäure durch einfaches Abgiessen und trennt in einem Scheidetrichter, ohne zu waschen, die letzten Reste der anhaftenden Flüssigkeit von dem schweren Öle. Wenn man dieses letztere Product mit Wasser in einer mit Glasstöpsel versehenen Flasche schüttelt, so bilden sich unter starker Erwärmung zahlreiche weisse Krystalle, die aber auf diesem Wege schwer rein darzustellen sind.

Die beste Methode zur Trennung der gebildeten Körper ist die Destillation mit Wasserdampf bei gewöhnlichem Druck und bei 100° unter Zusatz von wässeriger schwefeliger Säure.

In das Destillat gehen zwei Körper über, ein dritter bleibt in der Retorte zurück.

Die verhältnissmässige Menge dieser drei Körper hängt von zwei Momenten ab:

1. Von der Menge der zur Verwendung gelangenden Bromwasserstoffsäure;

2. von der Reactionstemperatur.

Die Erklärung dieser Verhältnisse ergibt sich im Weiteren aus der Analyse der abgeschiedenen Producte.

Die mit Wasserdampf übergehenden Körper lassen sich leicht von einander scheiden.

Der eine von ihnen gibt nämlich mit zwei Molekülen Wasser ein krystallisirtes Hydrat und kann durch Absaugen von dem zweiten Körper, der flüssig ist und sich auch in Wasser nicht löst, abgeschieden werden. Den ersteren nenne ich:

Glycerinbromal[1] (ααβ-Tribrompropionaldehyd).

Es ist ein Aldehyd, welcher sowohl für sich, als auch in Form des Hydrates eine umgemein ätzende Wirkung besitzt, sich im Exsiccator, und zwar leichter über Schwefelsäure als über Chlorcalcium vollständig verflüchtigt, für sich aber weder wasserfrei (durch conc. Schwefelsäure aus dem Hydrat abgeschieden), noch als Hydrat destillirbar ist.

Er zersetzt sich vielmehr bei Erhitzung unter Bildung von Bromwasserstoffsäure und einer Substanz, deren Analyse der Formel $C_2H_2Br_2$ entspricht. Diese Substanz wurde als identisch mit dem zweiten, im Destillate des ursprünglichen Reactionsproductes befindlichen Körper gefunden und wird weiter unten behandelt werden.

Das Glycerinbromal bildet ausser mit Wasser auch mit Phenylhydrazin eine zuerst ölige, dann krystallinische Verbindung, die sich aber an der Luft sofort schwärzt und zersetzt.

Ammoniakalische Silberlösung wird in der Kälte sofort reducirt, aus der Fehling'schen Lösung wird kein Kupferoxydul abgeschieden, eine mit schwefeliger Säure entfärbte Fuchsinlösung wird nach einiger Zeit violett gefärbt, mit saurem schwefligsauren Natron erhielt ich keine Doppelverbindung.

Der Beweis, dass es sich hier um einen bromirten Aldehyd handelt, wurde durch die Überführung desselben in die entsprechende Säure, und zwar in die Tribrompropionsäure geführt.

Der durch wiederholte Destillation mit Wasserdampf gereinigte Körper, mit Wasser zu einem Hydrat verbunden, zeigt folgende Zusammensetzung:

---

[1] Ein Propylbromalpropylalkoholat erhielt Hardy, Comptes rendus, 79, p. 806, durch Einwirkung von Brom auf Propylalkohol. Näheres über diesen Körper wird nicht angegeben.

I. 0·3105 *g* Substanz gaben 0·1209 *g* CO_2 und 0·0582 *g* H_2O.
II. 0·3496 *g* Substanz gaben 0·1339 *g* CO_2 und 0·0647 *g* H_2O.
III. 0·4842 *g* Substanz gaben 0·8195 *g* AgBr.

	In 100 Theilen			Berechnet für $C_3H_3Br_3O + 2H_2O$
	C	H	Br	
I	10·61	2·08	—	C ....10·87%
II	10·44	2·05	—	H .... 2·11
III	—	—	72·02	Br ......72·50.

Glycerinbromalhydrat krystallisirt je nach seiner Reinheit und Schnelligkeit der Krystallisation mit verschiedenem Habitus.

Es sind entweder Tafeln, Würfeln oder Nadeln, die nach der vorläufigen Untersuchung folgende physikalische Eigenschaften besitzen.[1]

„Zweierlei Krystallformen: die einen 4—6 *mm* lange, flache, tafelförmige Krystalle von rhombischem Querschnitt; farblos, durchsichtig, doppelbrechend, zeigen den Austritt einer optischen Axe, die nicht normal zur Fläche steht; die anderen, 2—3 *mm* lang, mit rechteckigem Umrisse, farblos, durchsichtig, doppelbrechend, zeigen den Austritt einer optischen Axe nahe einer Kante."

Der Schmelzpunkt dieser Krystalle liegt bei 61·5°. Sie lösen sich schwer in Wasser und Alkohol, leicht in Äther und in verdünnten Säuren.

Ich habe versucht, diesen Körper sowohl nach der Methode von Niederist zu behandeln, als auch mit Salpetersäure zu oxydiren.

Beim Kochen des Glycerinbromalhydrates mit viel Wasser durch 50 Stunden verändert sich dasselbe wenig; es entsteht in geringer Menge eine amorphe, schwarz gefärbte, humusartige Säure, die ich nicht weiter untersucht habe.

Durch Oxydation mit Salpetersäure in äquivalenten Mengen bildet sich quantitativ eine weisse krystallinische Säure, deren Analyse die Formel $C_3H_3Br_3O_2$ ergibt und die sich als identisch

[1] Eine genaue Krystallbestimmung wird im mineralogischen Museum des Herrn Prof. Schrauf von Dr. Hockauf ausgeführt und nächstens veröffentlicht werden.

mit jener Säure erwies, die im Rückstande des ursprünglichen Reactionsproductes nach Behandlung mit Wasserdampf zurückbleibt.

Ich werde sie desshalb weiter unten besprechen.

Auf diese Weise ist es festgestellt worden, dass dem Glycerinbromal die Formel

$$\begin{matrix} C_2H_2Br_3 \\ | \\ CHO \end{matrix} + 2H_2O$$

zukommt. Es war von Interesse, zu erfahren, welche Stellung die drei Bromatome haben, und zwar schon desshalb, um daraus auch auf die viel bestrittene Constitution der bei 92° schmelzenden Tribrompropionsäure schliessen zu können.

Es war naheliegend, die Zersetzung, welche von Chloral und ähnlichen Körpern bekannt ist, auch bei diesem neuen Körper zu versuchen und ich habe desshalb das Glycerinbromalhydrat in wässeriger Lösung mit verdünnter Kalilauge behandelt.

Aus Chloralhydrat bilden sich dabei quantitativ Chloroform und Ameisensäure, und es muss sonach aus einem Äquivalente Chloral ein Äquivalent Säure gebildet, beziehungsweise ein Aquivalent Alkali gebunden werden.

Bei der Behandlung des Glycerinbromals mit Kalilauge bilden sich hingegen etwas mehr als zwei Moleküle Säure, von welcher, wie die Analyse ergeben hat, wiederum etwas mehr als die Hälfte auf Bromwasserstoff- und der Rest auf Ameisensäure entfällt.

Ausserdem entsteht ein eigenthümlich riechender Körper, der sich unter Einwirkung von Luft und Licht ungemein leicht polymerisirt und nur in einer Wasserstoffathmosphäre, im Dunkeln unverändert destillirt werden kann.

Überdies ersieht man schon aus der Zersetzung des neuen Aldehydes durch Kalilauge, dass sich noch ein Körper bilden muss, der weniger Brom enthält als der Aldehydrest $CH_2 = CBr_2$.

Diese Substanz, welche nur in ganz geringen Mengen auftritt, ist leicht flüchtig, verhält sich gegen die Kupferlösung wie die Körper der Acetylenreihe und erniedrigt den Siedepunkt des überdestillirenden Dibromäthylens.

Es ist wohl das Acetylenbromid. Von demselben möglichst gereinigt ergab das Destillat den Siedepunkt 86° (uncorrigirt) und zeigte folgende Zusammensetzung:

I. 0·7544 *g* Substanz gaben 0·3511 *g* CO_2 und 0·0752 *g* H_2O.
II. 0·4303 *g* Substanz gaben 0·8656 *g* AgBr.

	In 100 Theilen			Berechnet für $C_2H_2Br_2$
	C	H	Br	
I.	12·82	1·11	—	C ......12·90
II.	—	—	85·64	H ...... 1·07
				Br .....86·02.

Die Analyse des festen Condensationsproductes, das mit Wasser Alkohol und Äther gewaschen und dann längere Zeit bei 60° getrocknet wurde, ergab:

I. 0·0772 *g* Substanz gaben 0·0354 *g* CO_2 und 0·0081 *g* H_2O.
II. 0·1001 *g* Substanz gaben 0·2007 *g* AgBr.

	In 100 Theilen			Berechnet für $C_2H_2Br_2$
	C	H	Br	
I.	12·44	1·11	—	C......12·90
II	—	—	85·32	H ..... 1·07
				Br.....86·02.

Es handelt sich hier also um ein Dibromäthylen, und zwar um das unsymmetrische mit der Formel CH_2CBr_2.

Dieser Körper, der bereits bekannt ist, wurde schon vielfach, undzwarvon Sawitsch,[1] Reboul,[2] Fontaine,[3] Tawildarow,[4] Sobanejew,[5] Henry,[6] Demole,[7] Anschütz[8] untersucht und

[1] Liebig's Annalen, Bd. 122, S. 183; Bulletin de la société chim., Jahrg. 1860.

[2] Liebig's Annalen, Bd. 124, S. 270.

[3] Ibid., Bd. 156, S. 260.

[4] Ibid., Bd. 176, S. 22.

[5] Ibid., Bd. 216, S. 255.

[6] Bulletin de la société chim., Bd. 42, p. 262.

[7] Ibid., Bd. 29, p. 205; Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, XI, S. 316; Ibid., S. 1307.

stimmt in seinen Eigenschaften mit dem von mir Dargestellten vollkommen überein.

Aus einem Körper, der die Zusammensetzung $C_2H_2Br_2$—CHO hat, können nur dann ein unsymmetrisches Dibromäthylen, Ameisensäure und Bromwasserstoffsäure entstehen, wenn er nach der Formel CH_2Br—CBr_2—CHO gebaut ist. Wir müssen also dem Glycerinbromalhydrat die Formel

$$\begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CBr_2 \quad + 2H_2O \\ | \\ CHO \end{array}$$

und der daraus entstehenden Säure die Formel

$$\begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CBr_2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

zusprechen.[1]

Die Zersetzung des Glycerinbromals durch Kalilauge würde somit folgendermassen vor sich gehen:

$$\begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CBr_2 \\ | \\ CHO \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CBr_2 \end{array} + HBr + HCOOH.$$

Durch dieses Verhalten erklärt sich auch leicht die physiologische Wirkung des Glycerinbromals. Seine leichte Zersetzbarkeit in Dibromäthylen, Bromwasserstoffsäure und Ameisensäure in Gegenwart verdünnter Alkalien bedingt die ätzende Wirkung dieser Substanz bei Berührung mit Blutserum.

---

[1] Vergl. über diese Frage Mauthner und Suida, Monatshefte für Chemie, Bd. 2, S. 99; Ber. der Deutschen chem. Gesellschaft, XIV, S. 1894; Michel und Norton, Ann. chem. journ., Bd. 2, S. 18; Ber. der Deutschen chem. Gesellschaft, XIV, St. 1200; H. B. Hill, ibid., XIV, S. 1682, XVI, 80; Hill und Andrews, XV, S. 2907; Tollens, Annal. Chem. Pharm., 171, S. 341; Erlenmeyer, Ber. der Deutschen chem. Gesellschaft, XIV, S. 1867.

Es tritt auch desshalb die Einwirkung nicht sofort in voller Intensität, sondern nur in dem Maasse auf, als das Alkali der serösen Flüssigkeit wieder ersetzt wird, und dieses Verhalten ist die Ursache, dass die zuerst schwache Wirkung nach einiger Zeit zu einer sehr intensiven sich cumuliren kann.

Der in Wasser unlösliche, mit dem Glycerinbromal durch Behandlung mit Wasserdampf übergehende Körper wurde mit Wasser, dann mit concentrirter Schwefelsäure und wieder mit Wasser gewaschen und schliesslich über Kaliumhydroxyd getrocknet.

Er siedet bei gewöhnlichem Druck, nicht ganz unzersetzt bei 220—230° und entspricht wahrscheinlich dem von Demole[1] bereits dargestellten und bestimmten polymeren flüssigen Dibromäthylen ($C_2H_2Br_2$).

Die Analyse dieses Körpers ergab:

I. 0·4501 *g* Substanz gaben 0·1988 *g* CO_2 und 0·0590 *g* H_2O
II. 0·5781 *g* Substanz gaben 0·1762 *g* AgBr.

In 100 Theilen				Berechnet für ($C_2H_2Br_2$)
	C	H	Br	
I.	12·04	1·45	—	C.....12·90
II.	—	—	86·57	H..... 1·07
				Br.....86·02.

Derselbe Körper entsteht auch bei der Destillation des Glycerinbromals unter Entwicklung von Kohlenoxyd und Bromwasserstoffsäure. Daneben gehen auch aldehydartige Körper über, die durch wiederholte Destillation und Reinigung mit Wasser und concentrirter Schwefelsäure von dem polymeren Dibromäthylen getrennt werden können.

Der dritte Körper, der aus dem ursprünglichen Reactionsproducte gewonnen wurde, geht mit Wasserdampf nicht über und erweist sich als die

$\alpha\alpha\beta$-Tribrompropionsäure.

Man kann sie aus dem Destillationsrückstande leicht gewinnen, wenn man denselben in verdünnter Natronlauge löst und dann die Säure mit Schwefelsäure abscheidet.

[1] Bulletin de la société chim., Bd. 34, S. 204.

Aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt erscheint dieselbe in wasserhellen Krystallnadeln, welche sich in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und in Alkalien lösen, von Wasser nur wenig, von Säuren beinahe gar nicht aufgenommen werden. Die vorläufige physikalische Untersuchung dieser Krystalle ergab Folgendes:

„Tribrompropionsäure (aus dem Rückstande): Theils säulenförmige, theils flache tafelförmige, bis 8 *mm* lange, farblose durchsichtige Krystalle; doppelbrechend; die flachen haben rechteckigen Umriss und zeigen den Austritt beider Axen; scheinbarer Axenwinkel zwischen 50—60°. Charakter der Doppelbrechung positiv.

Tribrompropionsäure (aus dem Glycerinbromal): Nadelförmige, 4—6 *mm* lange, farblose, durchsichtige, ziemlich schlecht entwickelte Krystalle. Äusserer Habitus nicht bestimmbar, doppelbrechend.“[1]

Der Schmelzpunkt der Krystalle beider Abstammung liegt bei 93°.

Die Analyse derselben ergab:

I. 0·3908 *g* Substanz gaben 0·1698 *g* CO_2 und 0·0363 *g* H_2O.
II. 0·5100 *g* Substanz gaben 0·9193 *g* AgBr.

	In 100 Theilen			Berechnet für $C_3H_3Br_3O_2$
	C	H	Br	
I.	11·82	1·03	—	C . . . . . 11·57
II.	—	—	76·71	H . . . . . 0·96
				Br . . . . 77·17.

Von den Salzen dieser Säure habe ich nur zwei untersucht, und zwar das Natriumsalz, welches in Wasser leicht löslich ist und aus demselben mit zwei Molekülen Wasser krystallisirt.

I. 0·3593 *g* Substanz verloren 0·0353 *g* H_2O.

Gefunden	Berechnet für $C_3H_2Br_3O_2Na+2H_2O$
9·82%	9·75%.

[1] Herr Dr. Hockauf wird die Güte haben, auch diese Krystalle zum Zwecke der krystallographischen Identitätsbestimmung einer genauen Untersuchung zu unterziehen.

Das ganze Krystallwasser wird schon über Schwefelsäure abgegeben. Bei 100° beginnt allmählig die Zersetzung, bei 200° bräunt sich die Substanz.

Das Calciumsalz ist ebenfalls in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in seideglänzenden weissen Nadeln. Das Eisenoxydsalz wird aus den neutralen Lösungen der Tribrompropionsäure durch Zusatz von Eisenchlorid in Form eines gelblichen bis ziegelrothen Niederschlages gefällt. Derselbe löst sich wenig in Wasser, gar nicht in Alkohol. Mit Wasser erhitzt zersetzt er sich grösstentheils, der Rest des Eisenoxydsalzes krystallisirt in Form kleiner, rother, hexagonaler Tafeln.

Die Analyse dieses Salzes ergab (über Schwefelsäure getrocknet):

0·1927 *g* Substanz gaben 0·0764 *g* CO_2 und 0·0182 *g* H_2O.

In 100 Theilen		Berechnet für $3(CH_2Br.CBr_2.CO_2)Fe$
C	H	
10·71	1·05	C......10·85%
		H ..... 0·61.

Dieselbe Säure mit den angeführten Eigenschaften entsteht quantitativ aus dem Glycerinbromal durch Oxydation mit Salpetersäure, und da für dieses die Formel

$$\begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CBr_2 \\ | \\ CHO \end{array}$$

bewiesen wurde, so muss der Säure die Formel

$$\begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CBr_2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

zugesprochen werden.

Es ist somit dieselbe Säure, welche von Linnemann und Penl,[1] Michael und Norton,[2] Mauthner und Suida,[3] Hill und Andrews[4] bereits dargestellt und beschrieben wurde.

Wenn man sich nun an der Hand der gefundenen Körper die Reaction der Bromwasserstoffsäure und Schwefelsäure auf Glycerin erklären will, so ist die folgende Deutung am wahrscheinlichsten.

Zuerst bildet sich beim Zusammentreffen der Schwefelsäure und des Glycerins der Schwefelsäureester:

$$\begin{array}{l} CH_2.O.SO_2OH \\ | \\ CH.O.SO_2OH \\ | \\ CH_2.O.SO_2OH. \end{array}$$

Bei der Dehydrattemperatur und in Anwesenheit von Br entsteht daraus

$$\begin{array}{l} CH_2.Br \\ | \\ CBr.OSO_2OH \\ | \\ CH_2.OSO_2OH. \end{array}$$

Diese Annahme steht im Einklang mit der von mir[5] gefundenen Thatsache, dass der Wasserstoff der secundären Alkoholgruppe viel leichter angreifbar ist, als der des primären Alkohols.

Nachdem der erwähnte Körper in concentrirter Schwefelsäure löslich sein muss, bemerkt man keine Ausscheidung bei Zusatz der Bromwasserstoffsäure. Wird nun aber mehr Brom zugeführt und die Temperatur etwas gesteigert, so bildet sich der Körper

$$\begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CBr_2 \\ | \\ CHBr.OSO_2OH, \end{array}$$

---

1 Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, Bd. VIII, S. 1098.

2 L. c.

3 L. c.

4 L. c.

5 L. c. S. 16.

welcher sich mit Wasser sofort zersetzt, unter Schwefelsäure aber nur dann, wenn dieselbe mit Wasser verdünnt und erwärmt wird.

Da bei weiterer Zufuhr der Bromwasserstoffsäure die Schwefelsäure stark wasserhältig wird, so zersetzt sich der erwähnte Körper bei 130° auch in seiner Mutterlauge zuerst in

$$\begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CBr_2 \qquad + SO_4H_2 \\ | \\ CHBrOH \end{array}$$

und dann in

$$\begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CBr_2 \qquad + BrH, \\ | \\ CHO \end{array}$$

wobei der regenerirte Bromwasserstoff wieder zur Einwirkung gelangt.

Daraus erklärt sich, dass man bis zum Anfang der Trübung zweimal so viel Bromwasserstoffsäure braucht als zur maximalen Ölbildung. Dabei darf man aber nicht vergessen, dass nach den bereits von mir gefundenen Regeln[1] die Menge des frei werdenden Broms aus der Bromwasserstoffsäure desto geringer wird, je grösser die Verdünnung der Schwefelsäure und je höher die Reactionstemperatur ist, und dass man desshalb zur Erzeugung des Glycerinbromals etwas mehr Bromwasserstoffsäure braucht, als die Hälfte derjenigen Menge, die zur vollständigen Bildung der hypothetischen Dibrompropiondisulfosäure, also bis zur Entstehung der ersten Trübung nöthig war.

Setzt man jetzt mehr Bromwasserstoffsäure zu, als zur Bildung des Glycerinbromals nöthig ist, so bildet sich die $\alpha\alpha\beta$-Tribrompropionsäure. Dieselbe stellt also das Endproduct der Reaction bei der angegebenen Temperatur vor.

Die Bildung des polymeren flüssigen Dibromäthylens lässt sich auf die theilweise Zersetzung des Glycerinbromals zurückführen.

---

[1] L. c. S. 4.

Es ist aber kein Zweifel, dass es gelingen wird, diese Zersetzung hintanzuhalten und auf der angegebenen Grundlage eine Methode der quantitativen Glycerinbestimmung zu schaffen.

Ich behalte mir vor, diesen Gegenstand weiter zu behandeln.

Auf Grund der gemachten Erfahrungen wäre die beste Methode zur Erzeugung des Glycerinbromals die folgende:

Man behandelt das Glycerin mit Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure, wie es Eingangs beschrieben wurde und merkt sich die Menge der Bromwasserstoffsäure, die bis zur Entstehung der ersten Trübung nöthig war.

Sodann setzt man langsam und in dem Maasse als sich die Mischung entfärbt, noch etwas mehr als die Hälfte dieser Menge hinzu. Darauf lässt man die Mischung auskühlen, sammelt das ausgeschiedene Öl und destillirt das Glycerinbromal mit Wasserdampf ab. In der Vorlage vereinigt sich der Aldehyd mit Wasser zu einem krystallinischen Hydrat, welches mit Hilfe der Saugpumpe von der Mutterlauge getrennt wird. Aus der wässerigen Flüssigkeit fallen dann noch beim Verdunsten an der Luft Krystalle desselben Hydrates heraus.

Zur Herstellung der Tribrompropionsäure wählt man eine etwas höhere Temperatur (135°) und setzt mehr als noch einmal so viel Bromwasserstoffsäure hinzu, als bis zum Erscheinen der ersten Trübung nöthig war, worauf man das Reactionsproduct ebenfalls mit Wasserdampf reinigt, den Rückstand in verdünnter Natronlauge auflöst, die Tribrompropionsäure mit Schwefelsäure abscheidet und das ausgeschiedene, an der Luft bald erstarrende Öl aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt.

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind folgende:

1. Erklärung der Reaction der Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure auf Glycerin.

2. Darstellung des Glycerinbromals.

3. Neue Erzeugungsweise der $\alpha\alpha\beta$-Tribrompropionsäure und der unsymmetrischen Dibromäthylene.

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden **vier gesonderten Abtheilungen**, welche auch einzeln bezogen werden können:

Abtheilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Krystallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie und Reisen.

Abtheilung II. a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abtheilung II. b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abtheilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Manuscripte voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichniss ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung F. Tempsky (Wien, I., Tuchlauben 10) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: „Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften" herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 5 fl. oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 1 fl. 50 kr. oder 3 Mark.

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCIX. BAND. IV. bis VI. HEFT.

Jahrgang 1890. — April bis Juni.

ABTHEILUNG II. b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

WIEN, 1890.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI F. TEMPSKY,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

INHALT

des 4. bis 6. Heftes April bis Juni 1890 des XCIX. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Preis des ganzen Heftes: 1 fl. 20 kr. = 2 RMk. 40 Pfg.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCIX. Band. IV. Heft.

ABTHEILUNG II. b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

IX. SITZUNG VOM 17. APRIL 1890.

Der Secretär legt das erschienene Heft X (December 1889) des 98. Bandes, Abtheilung II. a., der Sitzungsberichte vor.

(Hiemit ist dieser Band in allen drei Abtheilungen vollständig erschienen.)

Die Kaiserliche Mineralogische Gesellschaft in St. Petersburg übermittelt das Festprogramm zu dem am 7./19. Mai d. J. stattfindenden fünfundzwanzigjährigen Jubiläum der Präsidentschaft ihres gegenwärtigen Präsidenten.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. Adolf Weiss in Prag übersendet eine Arbeit unter dem Titel: „Untersuchungen über die Tristome von *Coroskia budleoides* L."

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer übersendet eine Abhandlung, betitelt: „Zahlentheoretische Studien".

Das c. M. Herr Prof. R. Maly in Prag übersendet eine Arbeit von Julian Freydl aus dem chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz: „Über den Stickstoffabgang bei der Analyse von Guanidin- und Biguanidverbindungen nach der Methode von Will und Varrentrapp".

Das c. M. Herr Hofrath Prof. E. Ludwig übersendet aus dem Laboratorium für angew. medicin. Chemie der k. k. Universität in Wien eine vorläufige Mittheilung: „Über das Lobelin"[1], von Dr. Heinrich Paschkis, Privatdocent für Pharmakologie und Dr. Arthur Smita, Assistent am genannten Laboratorium.

Herr Prof. Dr. A. Grünwald in Prag übersendet folgende Mittheilung: „Über das sogenannte II. oder zusammengesetzte Wasserstoffspectrum von Dr. B. Hasselberg und die Structur des Wasserstoffes.“ [1]

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Hohlcylinder; durch äussere Kräfte erzeugte Deformationen und Spannungen“, von Prof. K. Fuchs in Pressburg.
2. „Beiträge zur Theorie des galvanischen Stromes. III. Über die Anwendung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie auf moleculare und im Besonderen auf elektrolytische Vorgänge“, von Th. Gross, Docent an der technischen Hochschule in Berlin.

Das w. M. Herr Hofrath G. Tschermak überreicht den ersten Theil seiner Arbeit: „Über die Chloritgruppe“.

Das w. M. Herr Hofrath Director J. Hann überreicht eine für die Denkschriften bestimmte Abhandlung unter dem Titel: „Das Luftdruckmaximum vom November 1889 in Mittel-Europa, nebst Bemerkungen über die Barometermaxima im Allgemeinen“.

Das w. M. Herr Prof. C. Toldt überreicht eine Abhandlung von Prof. Dr. J. Janošík an der k. k. böhmischen Universität in Prag unter dem Titel: „Bemerkungen über die Entwicklung des Genitalsystems“.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht zwei in seinem Laboratorium ausgefürte Arbeiten:

1. „Über das Phenol des Sassafrasöles“, von Dr. C. Pomeranz.
2. „Über methylirte Phloroglucine“, von A. Spitzer.

Das w. M. Herr Director E. Weiss spricht über den von Brooks am 20. März 1890 entdeckten teleskopischen Kometen, für welchen Herr Dr. F. Bidschof, ein Elementensystem berechnet hat.

Bei dieser Gelegenheit erwähnt der Vortragende, dass Herr Spitaler den am 2. September 1888 von Barnard entdeckten

Kometen (1889 I) nach seiner Conjunction mit der Sonne am 28. März d. J. am grossen Refractor der Wiener Sternwarte wieder aufgefunden hat.

Das w. M. Herr Prof. V. v. Lang überreicht folgende Mittheilung: „Bemerkung zu der Theorie der atmosphärischen Elektricität des Hr. Arrhenius", von Anton Lampa.

Das c. M. Herr k. und k. Oberstlieutenant des Artilleriestabes Albert v. Obermayer überreicht eine Abhandlung: „Über eine mit der fortführenden Entladung der Elektricität verbundene Druckerscheinung".

Herr Dr. S. Oppenheim, Privatdocent für Astronomie an der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung: „Bahnbestimmung des Kometen 1846, VIII."

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Le Prince Roland Bonaparte, 1. Le Glacier de l'Aletsch et le Lac de Märjelen. Paris 1889; 4°. — 2. Le premier Établissement des Néerlandais à Maurice. Paris 1890; 4°.

Über das Phenol des Sassafrasöls

von

Dr. **C. Pomeranz.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben
an der k. k. Universität in Wien.

Das ätherische Öl des amerikanischen Zimmtbaumes *Laurus Sassafras*, welches seit dem 17. Jahrhundert schon bekannt ist, wurde zuerst von St. Evre[1] und später von Grimaux und Ruott[2] untersucht. Nach den letzteren Autoren besteht das Öl aus 10% eines Terpens $C_{10}H_{16}$, 90% Safrol $C_{10}H_{10}O_2$ und einer geringen Menge eines phenolartigen Körpers, welcher durch verdünnte Kalilauge dem Öl entzogen werden kann. Aus der alkalischen Lösung wird dieses Phenol durch Ansäuern mit Chlorwasserstoff als ölige Flüssigkeit, die sich unzersetzt destilliren lässt, wieder abgeschieden. Grimaux und Ruott, welche nur über eine geringe Quantität dieses Körpers verfügten, geben an, dass derselbe nach Eugenol rieche, durch Eisenchlorid blaugrün gefärbt werde und 74·43% Kohlenstoff und 6·46% Wasserstoff enthalte. Da sich in der Literatur ausser dem eben Angeführten keine weiteren Angaben über dieses Phenol vorfinden, habe ich es unternommen, die Constitution desselben festzustellen und will nun im Nachfolgenden das Ergebniss meiner in dieser Richtung angestellten Versuche mittheilen.

3 *kg* rohen Sassafrasöls wurden mit verdünnter Kalilauge geschüttelt, die alkalische Flüssigkeit vom Öl getrennt und mit Schwefelsäure angesäuert. Es schied sich eine bräunlich gefärbte

---

[1] St. Evre, Annal. chem. pharmac., 52, p. 396.

[2] Compt. rend., LXVIII, 928.

ölige Flüssigkeit ab, die von der darüber befindlichen wässerigen getrennt und durch Chlorcalcium getrocknet, der fractionirten Destillation unterworfen wurde. Es gieng nahezu die Gesammtmenge des Öls zwischen 246—247° C. über und ich erhielt auf diese Weise etwas über 7 *g* einer farblosen, deutlich nach Eugenol riechenden Flüssigkeit. Dieselbe ist schwerer als Wasser und in letzterem nahezu unlöslich, löst sich dagegen leicht in Alkohol auf. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt.

Die Analyse dieses Phenols ergab:

I. 0·1719 *g* Substanz lieferten 0·4593 *g* CO_2 und 0·1112 *g* Wasser.

II. 0·1507 *g* Substanz lieferten 0·4040 *g* CO_2 und 0·0976 *g* Wasser.

Daraus in 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet für $(C_{10}H_{12}O_2)$
C	72·78	73·11	73·17
H	7·19	7·18	7·31

Die aus den Analysen berechnete Formel des Phenols, das Verhalten desselben gegen Eisenchlorid, wie auch seine übrigen Eigenschaften, stimmen mit denen des Eugenols $C_6H_3\begin{cases}OH\\O-CH_3\\C_3H_5\end{cases}$ vollkommen überein. Um noch einen weiteren Beweis für die Identität des Phenols aus dem Sassafrasöl mit dem Eugenol zu erbringen, führte ich einen Theil des Phenols nach dem von Cahours[1] angegebenen Verfahren in das für das Eugenol sehr charakteristische Benzoylderivat über. Dasselbe stellt glasglänzende farblose Prismen dar, die bei 69° C. schmelzen. Der Schmelzpunkt des Benzoyleugenols liegt nach Cahours zwischen 69 und 70° C.

Die Analyse des Benzoylderivats ergab:

0·1740 *g* Substanz lieferten 0·4865 *g* CO_2 und 0·0916 *g* Wasser.

---

[1] Annalen, 108, S. 321.

Daraus in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{16}O_3$
C	76·20	76·12
H	5·85	5·97.

Es ist somit das im Sassafrasöl vorkommende Phenol mit dem Eugenol identisch.

Über methylirte Phloroglucine

von

Alfons Spitzer.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben
an der k. k. Universität in Wien.

Die Einwirkung von Jodmethyl und Kali auf Phloroglucin führte, wie Margulies fand, zu alkylirten Phloroglucinen. Die Ausbeuten waren jedoch bei wiederholten Darstellungen einerseits nicht sehr befriedigend, anderseits waren die Mengenverhältnisse der einzelnen Körper wechselnde. Ich versuchte desshalb geeignetere Bedingungen zu finden und fand ein bedeutend grössere Ausbeuten lieferndes Verfahren, indem ich statt Kali metallisches Natrium und alle Substanzen trocken anwandte.

Bei 100° getrocknetes Phloroglucin wurde in entwässertem Methylalkohol gelöst und dem Verhältnisse von 1 Molekül Phloroglucin zu 6 Molekülen Jodmethyl und 6 Atomen Natrium entsprechend, Natrium in Methylalkohol gelöst in die Lösung von Phloroglucin eingetragen und Jodmethyl zutropfen gelassen. Die Operation wurde am Rückflusskühler unter Abhaltung von Feuchtigkeit auf dem Wasserbade ausgeführt und der Kolbeninhalt so lange erwärmt, bis keine alkalische Reaction mehr zu bemerken war. Hierauf wurde Methylalkohol und unangegriffenes Jodmethyl abdestillirt und neuerdings die 6 Atomen Natrium entsprechende Menge Natrium in Methylalkohol gelöst und die entsprechende Menge Jodmethyl einwirken gelassen. Die weitere Verarbeitung wurde nach dem von Herzig und Zeisel[1] angegebenen Verfahren vorgenommen. Das Verfahren beruht auf dem verschie-

[1] Monatshefte für Chemie, IX, S. 217.

denen Verhalten der alkylirten Phloroglucine gegen Kali. Hexamethylphloroglucin und ein öliger, aus Äthern der methylirten Phloroglucine bestehender Antheil sind darin unlöslich, während Penta-, Tetramethylphloroglucin und ein noch nicht untersuchter Rückstand darin löslich sind.

Das so erhaltene, krystallisirte Hexamethylphloroglucin wurde mit Wasserdampf destillirt und aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt.

Der in Alkalien lösliche Antheil wurde nach seiner Abscheidung durch Säure mit überhitztem Wasserdampf destillirt und so eine Trennung der flüchtigen von den nichtflüchtigen Antheilen bewirkt. Die letzteren wurden in Form einer schwarzen, der Untersuchung nicht zugänglichen Masse erhalten. Der mit Wasserdampf flüchtige Antheil, in weissen Krystallen übergehend, wurde zunächst mit heissem Benzol behandelt, wobei der grössere Theil in Lösung ging, während ein kleinerer Theil ungelöst blieb. Der in Benzol lösliche Antheil wurde nach dem Abdestilliren des Benzols wiederholt aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisirt und schliesslich in kleinen Nadeln erhalten, die unter Umständen sich nach Verlauf von wenigen Tagen an der Luft gelb färben und dann zusammen backen, indem gleichzeitig saurer Geruch bemerkbar wird.

Margulies hatte diesen Körper für Tetramethylphloroglucin gehalten, doch wurde er nach eingehender Untersuchung als Pentamethyphloroglucin erkannt. Der in Benzol unlösliche Antheil, ebenfalls aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisirt, wurde von Margulies für Trimethylphloroglucin gehalten, erwies sich aber, wenigstens der Elementaranalyse nach als Tetramethylphloroglucin:

I. 0·2425 g Substanz lieferten 0·585 g CO_2 und 0·1695 g H_2O.

II. 0·2483 g Substanz lieferten 0·5964 g CO_2 und 0·1748 g H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{14}O_3$
	I.	II.	
C	65·79	65·50	65·93
H	7·76	7·82	7·69

Vollkommen sichergestellt könnte dies indess nur durch eine ebenso eingehende Untersuchung werden, wie ich sie an das Pentamethylphloroglucin gewendet habe. Geringe Mengen von Tetramethylphloroglucin wurden in den methylalkoholischen Mutterlaugen des Pentamethylphloroglucins vorgefunden.

Das in Kali unlösliche Öl endlich wurde am Rückflusskühler mit der fünffachen Menge Salzsäure von der Dichte 1·1 sechs Stunden lang erhitzt und lieferte bei der Verarbeitung weitere Mengen von Hexa-, Penta- und Tetramethylphloroglucin.

Es wurden so, von 140 *g* wasserfreiem Phloroglucin ausgehend, gewonnen:

42 *g* öliges Product	in Alkalien unlöslich
110 *g* krystallisirtes Hexamethylphloroglucin	
12 *g* mit Wasserdampf nicht flüchtiger Antheil	in Alkalien löslich.
33 *g* mit Wasserdampf flüchtiger Antheil	

Hexamethylphloroglucin.

Hexamethylphloroglucin wies den von Margulies angegebenen Schmelzpunkt von 80° auf und zeigte einen Siedepunkt von 241° uncorr., 247·7° corr.

Hexamethylphloroglucin ist zwar schon von Margulies studirt und in seiner Constitution erkannt worden, diese Untersuchung bedurfte indess noch hie und da einer Ergänzung. Margulies vermuthet, dass der durch Jodwasserstoff bewirkten Überführung des Hexamethylphloroglucins in Isobuttersäure, Kohlensäure und Diisopropylmethan eine Spaltung in Dimethylmalonsäure und Diisopropylketon vorhergehe, von denen das letztere bei der hohen Versuchstemperatur (200°) in den zugehörigen Kohlenwasserstoff übergehe. Es schien wünschenswerth, die Richtigkeit dieser Annahme, wenigstens soweit sie sich auf die Bildung des Ketons bezieht, zu prüfen, indem statt der Jodwasserstoffsäure ein anderes Agens von nicht reducirenden Eigenschaften als Mittel zur Spaltung herangezogen wurde. Unter solchen Umständen musste das hypothetisch angenommene Keton wirklich erhalten werden. Ich konnte nun constatiren, dass 50%ige Schwefelsäure, noch besser aber 40%ige Salzsäure in dem angedeuteten Sinne bei 180—190° auf Hexamethylphloroglucin einwirken.

Je 2 *g* Hexamethylphloroglucin wurden in Röhren mit 20 *cm*³ concentrirter Salzsäure drei Stunden lang auf 190° erhitzt. Nach dieser Zeit hatten sich die Krystalle der ursprünglichen Verbindung in ein braunes, bei gewöhnlicher Temperatur nicht erstarrendes Öl umgewandelt. Die Röhren wurden geöffnet, wobei Kohlensäure nachgewiesen werden konnte. Der Röhreninhalt wurde nach dem Verdünnen mit Wasser mit Kali neutralisirt und die indifferenten flüchtigen Körper abdestillirt. Das im Destillate aufschwimmende Öl wurde in der üblichen Weise isolirt, auch der gelöste Antheil desselben durch eine Reihe von Destillationen gewonnen. Mit Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterzogen, wurde der grösste Theil desselben als ein bei 121—125° übergehendes, wasserhelles Öl von stark aromatischem Geruche erhalten. So wurden bei einer Operation aus 22 *g* 8·3 *g* Keton, bei einer andern aus 20 *g* 7·5 *g* Keton gewonnen.

Auf 100 Theile Hexamethylphloroglucin ergibt sich

Gefunden		Berechnet
37·73%	37·50%	54·28% Keton.

Die Verbrennungen des Körpers ergaben folgendes Resultat:

I. 0·2257 *g* Substanz lieferten 0·6065 *g* CO_2 und 0·2568 *g* H_2O.
II. 0·2032 *g* Substanz lieferten 0·5456 *g* CO_2 und 0·2258 *g* H_2O.
III. 0·1975 *g* Substanz lieferten 0·5272 *g* CO_2 und 0·2155 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_7H_{14}O$
	I	II	III	
C	73·28	73·27	73·30	73·68[1]
H	12·64	12·34	12·12	12·28

Die Analyse führte demnach zur Formel $C_7H_{14}O$ als Ausdruck für die Zusammensetzung der Verbindung. Diese Formel wurde auch durch die Dampfdichte, welche nach dem V. Meyer'schen Luftverdrängungsverfahren ausgeführt wurde, bestätigt.

---

[1] Die für Analyse I und II verwendete Substanz einerseits und für III anderseits entstammte verschiedenen Darstellungen.

0·0737 *g* Substanz lieferten bei einem reducirten Barometerstande von 751·78 *mm* 16·7 cm^3 feuchter Luft bei einer Versuchstemperatur von 19°, wobei die Stopfencorrectur von 0·6 cm^3 Luft noch in Abrechnung zu bringen ist.

Es wurde so die auf Luft bezogene Dampfdichte 3·92, die auf Wasserstoff bezogene Dampfdichte 56·58 gefunden, während sich für $C_7H_{14}O$ 57 berechnet.

Das Verhalten bei der Oxydation entsprach den für das Diisopropylketon vorliegenden Angaben.

1 *g* Keton wurde mit 3·6 *g* $K_2Cr_2O_7$, 3·5 *g* H_2SO_4 und Wasser sechs Stunden auf 120° erhitzt. Beim Öffnen der Röhre zeigte sich Druck und liess sich Kohlensäure nachweisen. Der Röhreninhalt wurde mit Wasser verdünnt und so lange destillirt, als noch saure Flüssigkeit überging. Das saure Destillat wurde mit titrirter Kalilauge neutralisirt und die einem Drittel der verbrauchten Kalilauge äquivalente Menge Schwefelsäure hinzugefügt und destillirt. Zum Destillationsrückstand, welcher mit Wasser verdünnt wurde, wurde, um das zweite Drittel der flüchtigen Säuren freizumachen, dieselbe Schwefelsäuremenge hinzugefügt und nach dem Übertreiben der frei gewordenen Säure aus dem Rückstande in derselben Weise eine dritte Säurefraction gewonnen. Die erste Fraction lieferte bei entsprechender Behandlung ein in Blättchen krystallisirendes Silbersalz von der Zusammensetzung des buttersauren Silbers, enthielt demnach bloss Isobuttersäure. Das aus der dritten Fraction dargestellte Silbersalz wies die charakteristische Form und auch die Zusammensetzung des essigsauren Silbers auf.

I. Fraction:

0·2076 *g* Silbersalz lieferten beim Glühen 0·1153 *g* Ag entsprechend 55·54% Ag statt 55·38%.

II. Fraction:

0·2955 *g* Silbersalz lieferten 0·1775 *g* Ag entsprechend 60·07%.

III. Fraction:

0·213 *g* Silbersalz lieferten 0·1325 *g* Ag entsprechend 64·04% Ag statt 64·66% berechnet.

Neben dem Diisopropylketon war bei der Verarbeitung der Einwirkungsproducte der Salzsäure auf Hexamethylphloroglucin noch ein neutraler Destillationsrückstand erhalten worden, der neben Chlorkalium isobuttersaures Kalium enthalten sollte und

auch wirklich, wie in dem Folgenden gezeigt wird, enthielt. Derselbe wurde mit überschüssiger Salzsäure versetzt und bei grosser Verdünnung abermals der Destillation unterworfen. Unter diesen Umständen ging vorerst nur die organische Säure, die in zwei Fractionen aufgefangen wurde, über, und wenn die Destillation unterbrochen wurde, sobald das Destillat anfing, kaum sauer überzugehen, konnte in der Flüssigkeit, die überdestillirt war, keine Spur von Salzsäure nachgewiesen werden.

Das aus der ersten Fraction erhaltene Calciumsalz wich in Wasser- und Metallgehalt um 2, beziehungsweise um 1% von den für isobuttersaures Calcium berechneten Werthen ab, während das Calciumsalz der 2. Fraction genügend scharf für Calcium-isobutyrat stimmte.

Substanz, zwischen Filtrirpapier abgepresst, wog 0·3965 *g*, im Xylolbade getrocknet 0·2810 *g* abgegebenes Wasser 0·1155 *g*, entsprechend 29·13% statt 29·6% berechnet.

Substanz lieferte bis zur Gewichtsconstanz geglüht 0·0735 *g* CaO, entsprechend 26·15%, statt 26·17% CaO berechnet.

Aus den von der Analyse verbliebenen Resten wurde durch Destillation mit 10%iger Phosphorsäurelösung die organische Säure freigemacht, überdestillirt und in das Silbersalz verwandelt. Nun zeigten die Silbersalze aus beiden Fractionen die Zusammensetzung sowie die charakteristische Form des isobuttersauren Silbers.

I. Fraction:

0·2679 *g* Silbersalz lieferten 0·1477 *g* Ag, 55·13% Ag entsprechend.

II. Fraction:

0·5185 *g* Silbersalz lieferten 0·2855 *g* Ag, 55·06% Ag entsprechend, während sich für isobuttersaures Silber 55·38% berechnet.

Pentamethylphloroglucin.

Pentamethylphloroglucin zeigte den von Margulies für Tetramethylphloroglucin angegebenen Schmelzpunkt 114°. Zu seinen physikalischen Eigenschaften ist noch sein Siedepunkt, welcher bei 254—256° uncorrigirt (261·6—263·8° corrigirt) liegt, nachzutragen.

Die Abweichungen meiner Analysen von denen Margulies's, die im Durchschnitte 1·4% beim Kohlenstoff und 0·5% beim

Wasserstoff betragen, dürften von der leichten Oxydirbarkeit der Verbindung herkommen. Ich war immer darauf bedacht, die Substanz möglichst rasch zu trocknen und möglichst kurze Zeit an der Luft verweilen zu lassen.[1] Die Analysen stimmten auf Pentamethylphloroglucin.

I. 0·2075 *g* Substanz lieferten 0·5142 *g* CO_2 und 0·1559 *g* H_2O.
II. 0·2254 *g* Substanz lieferten 0·5532 *g* CO_2 und 0·1629 *g* H_2O.
III. 0·1866 *g* Substanz lieferten 0·4614 *g* CO_2 und 0·1368 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I.	II.	III.	$C_{11}H_{16}O_3$	$C_{10}H_{14}O_3$
C.....	67·58	66·93	67·35	67·35	65·93
H.....	8·32	8·03	8·14	8·16	7·69

Da die für Penta- und Tetramethylphloroglucin verlangten Zahlen nicht sehr von einander abweichen, würde ich Bedenken tragen, die Verbindung für Pentamethylphloroglucin zu erklären, wenn ich nicht durch die weiter unten beschriebenen Spaltungen desselben einen strengeren Beweis für meine Behauptungen beizubringen vermöchte.

Bromirung des Pentamethylphloroglucins.

Pentamethylphloroglucin nimmt in methylalkoholischer Lösung schon in der Kälte unter vollkommener Entfärbung Brom auf. Wird mit dem Zusatze des Halogens fortgefahren, bis Gelbfärbung eingetreten ist und dann mit Wasser versetzt, so fällt ein bromhaltiger krystallisirter Körper heraus, während das Filtrat die Hälfte des zugesetzten Broms als Bromwasserstoffsäure enthält.

1. 2·466 *g* im Vacuum getrockneter Substanz wurden in 23 *g* absolutem Methylalkohol gelöst, mit kaltem Wasser gekühlt und bis zur sichtbaren und dauernden Gelbfärbung aus einer

[1] Die geringe Widerstandsfähigkeit der Verbindung gegenüber Luftsauerstoff machte es nothwendig, dieselbe in mit Kohlensäure gefüllten zugeschmolzenen Röhren aufzubewahren. Unter diesen Umständen veränderte sie sich nicht merklich.

capillar ausgezogenen Pipette Brom zutropfen gelassen. Es wurden davon 2·316 *g* verbraucht, während der Gleichung

$$C_{11}H_{16}O_3+Br_2 = C_{11}H_{16}O_3Br_2$$

2·013 *g* Brom entspricht.

Wäre das Product Tetramethylphloroglucin gewesen, so hätten 2·1678 *g* Brom verbraucht werden sollen. Diese Art von Bromirung ist wegen ihrer nicht genügend grossen Genauigkeit kaum geeignet, zwischen den beiden Formeln zu entscheiden, wohl aber konnte festgestellt werden, dass circa 50% des zugesetzten Broms nach dem Verdünnen der Reactionsflüssigkeit mit Wasser und Absaugen der so erhaltenen Krystalle als Bromwasserstoff im Filtrate gelöst waren. In einem aliquoten Theile des Filtrates wurde vermittelst Silbernitratlösung die Bromwasserstoffsäure quantitativ bestimmt und aus dem erhaltenen Bromsilber die im Gesammtfiltrate enthaltene Menge des Broms berechnet, so wurde festgestellt, dass 1·1902 *g* Brom, das ist 51·38% der Gesammtmenge bei der Bromirung der oben angegebenen Menge des Pentamethylphloroglucins Bromwasserstoff gegeben hatten.

Bei einem zweiten Versuche wurden 2·5287 *g* Pentamethylphloroglucin in 20 *g* Methylalkohol gelöst und 1·9252 *g* Brom statt 2·064 *g* Brom verbraucht. Im Filtrate konnte 0·983 *g* Brom oder 51·06% der Gesammtbrommenge als HBr nachgewiesen werden.

Bei einem dritten Versuche wurden 4·731 *g* Substanz in 21 *g* Methylalkohol gelöst, 3·51 *g* Brom statt 3·86 *g* Brom verbraucht und im Filtrate 1·8295 *g* Brom, entsprechend 52·12% der verbrauchten Gesammtbrommenge erhalten.

Herzig und Zeisel haben gezeigt, dass Tetraäthylphloroglucin in absolut alkoholischer Lösung sich mit zwei Atomen Brom umsetzt und dass durch Versetzen mit Wasser Monobromtetraäthylphloroglucin ausgefällt wird. Monobromtetraäthylphloroglucin in verdünntem Alkohol gelöst, ist nun abermals im Stande Brom unter Bildung von Dibromtetraäthylphloroglucin zu addiren. Wäre das von mir als Pentamethylphloroglucin bezeichnete Product Tetramethylphloroglucin gewesen, so hätte man hier ein ganz ähnliches Verhalten erwarten müssen. Es hat sich aber gezeigt, dass das mit Wasser ausgefällte Bromproduct nicht mehr im Stande ist

von Neuem Brom aufzunehmen. Ein gleiches Verhalten zeigt Herzig's und Zeisel's Pentaäthylphloroglucin. Abermals ein Grund, das bei 114° schmelzende Methylphloroglucin für Penta- und nicht für Tetramethylphloroglucin zu halten.

Das wiederholt umkrystallisirte Bromproduct wurde in schönen weissen Nädelchen vom Schmelzpunkte 75—76° erhalten und es ergaben die Analysen folgendes Resultat:

I. 0·2757 *g* Substanz lieferten 0·4786 *g* CO_2 und 0·135 *g* H_2O.

II. 0·3039 *g* Substanz lieferten 0·5283 *g* CO_2 und 0·1455 *g* H_2O.

III. 0·2609 *g* Substanz mit Kalk geglüht, gaben 0·1758 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I.	II.	III.	$C_{11}H_{15}O_3Br$	$C_{10}H_{13}O_3Br$
C	47·33	47·32	—	48	45·80
H	5·44	5·31	—	5·45	5·34
Br	—	—	28·67	29·09	30·65

Die Zusammensetzung dieser Verbindung entfernt sich demnach von der des Monobromtetramethylphloroglucins beträchtlich, während sie der des Pentaproductes, was den Kohlenstoff anbelangt, in nicht ganz befriedigender Weise nahe kommt.

Spaltung des Monobrompentamethylphloroglucins durch Natronlauge.

Das Bromproduct wurde am Rückflusskühler mehrere Stunden lang mit 1%iger Natronlauge, in der es unlöslich ist, erhitzt. Nach Beendigung der Reaction war das schön krystallisirte Bromproduct verschwunden und stark aromatischer Geruch wahrnehmbar. Der Kolbeninhalt wurde im alkalischen Zustande einer Destillation unterworfen, wobei ein Öl übergieng, welches abgehoben, getrocknet, den Siedepunkt 122—125° uncorrigirt (123·7 — 126·5 corr.) aufwies. Die Verbrennungen ergaben folgendes Resultat:

I. 0·1661 *g* Substanz lieferten 0·4469 *g* C_2O und 0·1811 *g* H_2O.

II. 0·1905 *g* Substanz lieferten 0·5119 *g* CO_2 und 0·2082 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_{14}O$
	I.	II.	
C.......	73·28	73·37	73·68
H	12·14	12·10	12·28

Aus diesen Analysen ergibt sich als einfachster Ausdruck die Formel $C_7H_{14}O$ des Diisopropylketons. Volle Bestätigung dafür ergab die Dampfdichtebestimmung.

0·041 *g* Substanz lieferten bei einem reducirten Drucke von 753·34 *mm* 9·5 *cm*³ feuchter Luft bei einer Temperatur von 15° C. In Abzug ist ferner die Stöpselcorrectur im Betrage von 0·78 *cm*³ zu bringen. Dichte bezogen auf Luft, gefunden 3·98, Dichte bezogen auf Wasserstoff, gefunden 57·45 statt 57 berechnet.

Oxydation des Ketons.

Das Oxydationsgemisch wurde so gewählt, dass auf ein Molekül Keton zwei Atome Sauerstoff kamen. Die Operation wurde in einer Einschmelzröhre durch mehrstündiges Erhitzen auf 120° bewerkstelligt. Die Röhre wurde geöffnet, der Inhalt verdünnt und destillirt. Das Destillat wurde neutralisirt und zwei Fractionen gemacht.

I. Fraction:
0·1308 *g* Silbersalz lieferten 0·072 *g* Ag, 55·04% entsprechend.
II. Fraction:
0·2253 *g* Silbersalz lieferten 0·127 *g* Ag, entsprechend 56·37%.

Es war demnach vielleicht neben geringen Mengen Essigsäure Isobuttersäure entstanden, während auf Aceton, dessen Bildung zu erwarten gewesen wäre, der geringen Substanzmenge wegen nicht Rücksicht genommen werden konnte. Bei der Behandlung des Bromproductes mit 1%iger Natronlauge war nach dem Abdestilliren des Ketons ein Rückstand erhalten worden, welcher organische Säuren enthalten sollte, doch ist die Untersuchung dieser Säuren noch nicht zu Ende geführt worden.

Weder die Analyse des präsumptiven Pentamethylphloroglucins noch auch die Zerlegung des Bromderivates mit starken Basen hat mit vollkommener Sicherheit entscheiden lassen, ob dieser Körper, wie Margulies behauptet, durch Eintritt von vier

oder, wie ich in der vorliegenden Arbeit bereits anticipirt habe, durch Eintritt von fünf Methylgruppen in das Molekül des ursprünglichen Phloroglucins entstanden ist. Vollkommen befriedigenden Aufschluss über diesen Punkt und in Zusammenhalt mit den sonstigen Eigenschaften der Verbindung auch über die Vertheilung der fünf Methylgruppen und des letzten Wasserstoffatomes des Phloroglucins in demselben gab der nachfolgende Versuch, welcher die Hydrolyse der Verbindung bezweckte und auch wirklich herbeiführte.

Spaltung des Pentamethylphloroglucins mit 20%iger Salzsäure.

8 *g* Pentamethylphloroglucin wurden, und zwar je 2 *g* mit 20 *cm*³ 20%iger Salzsäure drei Stunden in Einschmelzröhren auf 180° erhitzt. Beim Öffnen der Röhren konnte ein bedeutender Druck beobachtet werden und es war reichlich Kohlensäure nachweisbar. Der gesammte Röhreninhalt wurde mit Kali neutralisirt und die indifferenten Körper überdestillirt. Im Destillate wurde eine Ölschicht erhalten, die, der üblichen Behandlung unterzogen, den Siedepunkt 117°—122° uncorrigirt, 118°6—123°8 corrigirt, besass.

Das so erhaltene Keton wog 3½ *g*, entsprechend 43·75%, statt 58·16% berechnet.

Analyse des Ketons:

0·1838 *g* Substanz lieferten 0·4926 *g* CO_2 und 0·1995 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für Diisopropylketon	Berechnet für Äthylisopropylketon
C	73·09	73·68	72
H	12·06	12·28	12

Die Dampfdichte wurde nach dem V. Meyer'schen Luftverdrängungsverfahren ausgeführt und ergab folgende Daten:

0·1318 *g* Substanz lieferten 30·5 *cm*³ feuchter Luft bei 20½° und einem reducirten Barometerstand von 729·17 *mm*. Stöpselcorrectur wurde zu 0·78 *cm*² gefunden.

Aus diesen Daten berechnet sich die auf Luft bezogene Dichte von 3·96, auf Wasserstoff bezogene Dichte von 57·43, während sich für Diisopropylketon 57, für Äthylisopropylketon 50 berechnet.

Der neutralisirte und vom Keton befreite Röhreninhalt wurde mit Salzsäure im Überschusse versetzt und in stark verdünntem Zustande so lange destillirt, als noch saure Flüssigkeit überging. Die saure Reaction rührte nicht von Salzsäure, sondern nur von organischen Säuren her, da das Destillat bloss bis zu diesem Punkte aufgefangen, sich als chlorfrei erwies. Das Destillat wurde mit titrirter Kalilauge neutralisirt und durch die Methode des ungenügenden Zusatzes von Schwefelsäure und daraufolgender Destillation vier Säurefractionen isolirt, welche durch Kochen mit Silberoxyd in Silbersalze verwandelt wurden.

I. Fraction:

0·3073 *g* in schönen Blättchen krystallisirendes Silbersalz hinterliess beim Glühen 0·1735 *g* Ag, entsprechend 56·46% Ag, während die Theorie für Isobuttersäure 55·38% verlangt.

II. Fraction:

Ging durch einen Unfall verloren.

III. Fraction:

0·2543 *g* Silbersalz hinterliessen beim Glühen 0·149 *g* Ag, entsprechend 58·59% Ag, während sich für propionsaures Silber 59·66% Ag berechnet.

IV. Fraction:

0·3962 *g* Silbersalz, in wolligen verfilzten Nädelchen erhalten, liessen beim Glühen 0·237 *g* Ag zurück, entsprechend 59·82%. Für Propionsäure 59·66% Ag berechnet.

Es ergibt sich aus vorliegenden Analysen, dass Diisopropylketon und möglicherweise daneben Äthylisopropylketon, mit Bestimmtheit aber, dass Isobuttersäure, Propionsäure und Kohlensäure entstanden sind. Die Summen der im Diisopropylketon und in der Propionsäure vorhandenen Methylgruppen, das ist 5, ergibt somit mit Bestimmtheit, dass die von mir erhaltene Substanz Pentamethylphloroglucin ist. Zwar ist neben der Propionsäure auch Isobuttersäure als Spaltungsproduct aufgetreten, es ist jedoch klar, dass dies nur die Folge einer zweiten, nebenher verlaufenden Reaction, einer Spaltung des Pentamethylphloroglucins nach einer andern Richtung hin, sein kann. Die Anzahl der Methylgruppen in dem hypothetischen Äthylisopropylketon und

in der Isobuttersäure ist ebenfalls 5, und ist hiemit auch ein, wenn auch nicht ganz zuverlässiger Beweis für die Constitution des Pentamethylphloroglucins erbracht.

Die Einwirkung von Basen auf das gebromte Pentamethylphloroglucin hat mit voller Evidenz die Existenz von symmetrischen Tetramethylaceton ergeben und nun lässt sich, nachdem die 5.CH_3-Gruppe nachgewiesen ist, nachdem auch gezeigt worden ist, dass das Pentamethylphloroglucin eine Hydroxylverbindung ist, für dasselbe kaum eine andere Formel als die mit I. bezeichnete aufstellen.

I.

CH_3 CH_3
C
CO CO
CH_3
C C—CH_3
CH_3 COH

Im Schema II. ist jene Art der Spaltung angedeutet, die zur Bildung von Propionsäure einerseits, Kohlensäure und Diisopropylketon anderseits führt und im Schema III. der Zerfall des Pentamethylphloroglucins in Isobuttersäure, Kohlensäure und Äthylisopropylketon.

II.

CH_3 CH_3
C
OC CO
CH_3 CH_3
C C
CH_3 COH

III.

CH_3 CH_3
C
OC CO
CH_3 CH_3
C C
CH_3 COH

Über den Mechanismus dieser Spaltungen könnte man sich folgende, vorläufig allerdings nicht beweisbare Vorstellung machen: Durch Aufnahme von Wasser wird der Ring an der Stelle der doppelten Bindung gesprengt und es entsteht eine complicirte Diketonsäure:

$$\underset{}{CH_3}-CH_2-\underset{\delta}{CO}-\underset{\gamma}{C(CH_3)_2}-\underset{\beta}{CO}-\underset{\alpha}{C(CH_3)_2}-COOH.$$

Je nachdem nun durch weitere Aufnahme von Wasser die Bindung zwischen dem α und β, oder dem γ und δ Kohlenstoffatome gesprengt wird, entsteht Isobuttersäure oder Propionsäure. Im ersteren Falle würde intermediär Propionyldimethylacetessigsäure entstehen, deren Zerfall in Äthylisopropylketon ganz analog wäre der Spaltung des Acetessigesters in Aceton und Kohlensäure; im zweiten Falle entstünde neben der Propionsäure Isobutyrildimethylacetessigsäure, die zur Bildung von Diisopropylketon und Kohlensäure, als weiteren Spaltungsproducten führen muss. Wie man sich immer diesen intermediären Vorgang, der sich der directen Beobachtung entzieht, vorstellen mag, die oben aufgestellte Formel des Pentamethylphloroglucins scheint mir durch diese Spaltung festgestellt.

Oxydation des Pentamethylphloroglucins.

Gelegentliche Beobachtungen von Herzig und Zeisel über die Oxydirbarkeit von Pentaäthylphloroglucin durch Luftsauerstoff, sowie meine eigenen Wahrnehmungen, dass das Pentamethylphloroglucin an der Luft nicht haltbar ist, sondern unter gleichzeitiger Gelbfärbung und dem Hervortreten sauren Geruchs zu einer dicklichen Flüssigkeit zerfliesst, haben mich veranlasst, die bei der freiwilligen Oxydation des Körpers auftretenden Producte eingehender zu studiren.

Über Pentamethylphloroglucin wurde wochenlang Luft geleitet und die etwa entweichenden flüchtigen Säuren, Kohlensäure inbegriffen, durch vorgelegtes Barytwasser zurückgehalten. Das Barytwasser schied, obwohl es gegen die atmosphärische Kohlensäure geschützt war, reichliche Mengen von $BaCO_3$ aus. Es wurde nicht gewartet, bis das Barytwasser durch die mittelst des Gasstromes übergerissenen Säuredämpfe seine alkalische Reaction verloren hatte, sondern schon vorher öfters erneuert. Diese Waschflüssigkeiten wurden, bevor noch die Oxydation von Pentamethylphloroglucin vollständig beendigt war, vereinigt mit Salzsäure angesäuert, der Destillation unterworfen, so lange noch saures Destillat überging. Mit den ersten Antheilen des Wassers ging ein Öl von dem Geruche des Diisopropylketons über, welches in bekannter Weise isolirt und getrocknet, den Siedepunkt

121°—125° uncorrigirt (122·8°—126·9° corrigirt) zeigte und bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:

0·1689 *g* Keton ergaben 0·4531 *g* CO_2 und 0·185 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{14}O$
C	73·16	73·68
H	12·16	12·28

Es lag wirklich Diisopropylketon vor.

Der wässerige Theil des oben erwähnten sauren Destillates ergab in bereits mehrfach erwähnter Weise vier Säurefractionen, aus deren erster und letzter Fraction Silbersalze gemacht wurden, welche den Analysen nach auf Silberacetat stimmten.

I. Fraction:

0·3205 *g* Substanz lieferten 0·1965 *g* Ag, entsprechend 64·42% Ag.

IV. Fraction:

0·1567 *g* Substanz lieferten 0·1012 *g* Ag, entsprechend 64·58% Ag, für essigsaures Silber berechnet 64·66%.

Daraus ergibt sich, dass bei der Oxydation von Pentamethylphloroglucin mit Luftsauerstoff, Essigsäure, Kohlensäure und Diisopropylketon entstanden sind. Wir finden vier Methylgruppen des Pentamethylphloroglucins im Diisopropylketon, während die fünfte Methylgruppe in der Essigsäre sich befindet. Diese Spaltung könnte auf folgende Weise erklärt werden. Die doppelte Bindung des Pentamethylphloroglucins wird gesprengt, während gleichzeitig die freiwerdenden Valenzen der Kohlenstoffatome durch Sauerstoff gesättigt werden. Es wäre die Bildung folgenden Körpers anzunehmen:

$$COOH-C(CH_3)_2-CO-C(CH_3)_2-CO-CO-CH_3.$$

Es lässt sich denken, dass das Molekül dieser hypothetischen Triketonsäure unter gleichzeitiger Aufnahme von Wasser und Sauerstoff zwischen den benachbarten Carbonylen gespalten werde einerseits zu einer symmetrischen Tetramethylketonglutarsäure, anderseits zu Essigsäure. Die Carboxyle der zweibasischen Ketonsäuren müssten, weil in der β-Stellung zum Carbonyl be-

findlich, gerade so leicht als Kohlensäure abspaltbar sein wie das Carboxyl der Acetessigsäure und anderer Ketonsäuren. Dadurch würde das Auftreten von Tetramethylaceton und Kohlensäure, wie ich glaube, befriedigend erklärt. Die Annahme der intermediären Bildung einer Orthodiketonsäure würde gleichzeitig eine allerdings nicht ins Gewicht fallende Erscheinung, welche die Selbstoxydation des Pentamethylphloroglucins begleitet, zu erklären geeignet sein. Ich meine das Auftreten einer rothgelben Färbung, die im ersten Stadium der Oxydation des Pentamethylphloroglucins und unter Anderem auch beim Umkrystallisiren dieser Verbindung aus Benzol in den letzten Mutterlaugen wahrzunehmen ist. Orthodiketone sind nach allen vorliegenden Erfahrungen gelb gefärbte Körper.

Über den Stickstoffabgang bei der Analyse von Guanidin- und Biguanidverbindungen nach der Methode von Will und Varrentrapp

von

Julian Freydl,
Assistent für Chemie.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz.

Mehrfach ist beobachtet worden, dass das Natronkalkverfahren bei Guanidin- und Biguanidverbindungen unzuverlässige Resultate liefert.

So erhielt Strecker[1] bei der Analyse des salzsauren Guanidinplatinchlorids nach Will-Varrentrapp statt 15·8 nur 9·6, 10·9 und 10·2% Stickstoff; desgleichen ergab auch das oxalsaure Guanidin nach dieser Methode einen „bedeutenden Abgang an Stickstoff“. Strecker hebt dabei ausdrücklich hervor, dass „dies das erste ihm bekannte Beispiel“ sei (abgesehen von denjenigen Körpern, welche Oxyde des Stickstoffes enthalten), „wobei die sonst so vortreffliche Methode von Will-Varrentrapp nicht anwendbar ist“.

Rathke[2] fand bei (saurem) Biguanidsulfat „trotz aller angewandten Vorsicht“ statt 35·18 nur 33·95 und 33·97% Stickstoff und Biguanidkupfer gab 43·2 und 43·92% Stickstoff, während die Theorie 46·76% verlangt. Er fügt hinzu: „Ich zweifle nicht daran, dass das Deficit an Stickstoff seine Erklärung darin findet, dass das Will-Varrentrapp-Verfahren, welches bekanntlich auch bei den Guanidinsalzen gar leicht ein viel zu

---

[1] Annalen der Chemie, 118, 161.

[2] Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, 12, 781.

niedriges Resultat gibt, auch für die eben angeführten Verbindungen mit einer gewissen Unsicherheit behaftet ist. Mag diese auch immerhin durch ganz besondere Einübung überwunden werden, so scheint mir für so stickstoffreiche Substanzen doch die Bestimmung des Stickstoffs in Gasform bei Weitem den Vorzug zu verdienen."

Zur Erklärung der im ersten Augenblicke überraschenden Thatsache, dass gerade Körper, welche, wie Guanidin und Biguanid, beim Erhitzen mit starken Basen oder Säuren unter Wasseraufnahme glatt in Kohlensäure und Ammoniak zerfallen,[1] beim Glühen mit Natronkalk nicht allen Stickstoff als Ammoniak abgeben, kann man zwei Gründe anführen.

1. Es lässt sich annehmen, dass bei dieser Art von Verbindungen leichter als sonst eine Verbrennung von Ammoniak stattfindet. Diese Annahme hat Makris[2] gemacht und gezeigt, dass man durch den schon von Will und Varrentrapp[3] empfohlenen Zusatz von Zucker leicht zufriedenstellende Resultate erhalten kann.[4]

Wenn man noch weiters bedenkt, dass die in Rede stehenden Verbindungen das Ammoniak im fast reinen, nur mit Wasserdampf verdünnten Zustande entwickeln, so erscheint diese Erklärung vielleicht wohl ausreichend, allein durch Makris' Versuche wird sie nicht zur Genüge begründet, weil bei der trockenen Destillation von Zucker viele Körper entstehen, deren Einfluss auf die Natronkalkwirkung nicht bekannt ist.

---

[1] M. für Chemie, 1888, S. 380.

[2] Annalen der Chemie, 184, 371.

[3] Annalen der Chemie, 39, 257.

[4] Beim Guanidinchlorplatinat kommt noch in Betracht, dass das aus dem $PtCl_4$ frei werdende Cl Sauerstoff aus dem Natronkalk entwickelt. Daraus folgt, dass man Guanidinchlorplatinat ebenso wenig nach Will-Varrentrapp ohne Zusatz eines Reductionsmittels analysiren kann, wie etwa Platinsalmiak, welcher sich nach Berzelius (siehe Gmelin-Kraut, Handbuch der anorgan. Chemie) beim Erhitzen im Sinne der Gleichung $3(2NH_4Cl, PtCl_4) = 3Pt + 2NH_4Cl + 16HCl + 4N$ spaltet, also bei der Analyse nach Will-Varrentrapp ein Drittel des Stickstoffs als Ammoniak liefern soll. (Ein zum Überfluss angestellter directer Versuch, bei welchem statt 6·3. nur 2·4% Stickstoff gefunden wurden, hat die Richtigkeit des Gesagten bestätigt.)

2. Weiters konnte man vermuthen, dass durch die Bildung von cyansaurem Natrium oder Calciumcyamid Verluste an Stickstoff herbeigeführt werden, namentlich wenn berücksichtigt wird, wie leicht Amide der Kohlensäure beim Erhitzen mit den betreffenden Basen jene Verbindungen erzeugen.[1] Nur musste hiebei noch die Annahme gemacht werden, dass Natriumcyanat oder Calciumcyamid selbst schwer beim Erhitzen mit Natronkalk vollkommen zersetzt werden.

Dass auf solche Art Verluste möglich wären, hat J. Volhard[2] vorausgesetzt, denn er empfiehlt gelegentlich der Beschreibung eines neuen Absorptionsapparates bei der Natronkalkmethode in jenen Fällen, wo „keine permanenten Gase" gebildet werden, **feuchten** Wasserstoff über das zu erhitzende Gemisch zu leiten; man sei dann sicher, „dass kein Stickstoff in Form von Cyanüren zurückbleibt".

Auch Emich[3] hat kürzlich der Vermuthung Raum gegeben, dass sich das Stickstoffdeficit auf diese Art erklären liesse.

Allerdings bemerken Will und Varrentrapp, dass bei „Überschuss von Alkalihydrat und hinlänglichem Erhitzen" auch dann aller Stickstoff als Ammoniak entweiche, wenn primär Cyanverbindungen entstehen, aber diese Autoren haben natürlich Guanidin- oder Biguanidverbindungen nicht analysirt, und bei den späteren Forschern findet man darüber nur die bereits erwähnten Angaben.

Es schien also jedenfalls der Mühe werth, die Sache durch eine grössere Reihe von Versuchen vollkommen aufzuklären, und zu diesem Zwecke habe ich die Untersuchung angestellt, deren Gang im Folgenden skizzirt wird.

Als Repräsentanten der in Rede stehenden Verbindungen sind kohlensaures Guanidin und wasserfreies saures Biguanidsulfat zur Anwendung gekommen.

Bemerkt soll noch werden, dass das Erhitzen jedesmal etwa $1^1/_2$—2 Stunden dauerte, und dass die Temperatur dunkle Rothgluth war; ersteres, um die Versuche möglichst nach Art

[1] Emich, Monatshefte für Chemie, 188?, S. 352.

[2] Zeitschrift für analytische Chemie, 14, 333.

[3] L. c.

des gebräuchlichen Verfahrens zu gestalten, letzteres, um eine Dissociation vom Ammoniak hintanzuhalten.

Durch die ersten Versuchsreihen wollte ich mir zunächst eine genaue Vorstellung von der Grösse der möglichen Fehler bei Einhaltung des gewöhnlichen Verfahrens bilden und weiters die Vortheile des Zuckerzusatzes bei Guanidin- und Biguanidverbindungen aus eigener Erfahrung kennen lernen.

Erste Versuchsreihe.

Gewöhnliches Verfahren.

a) Guanidincarbonat (Stickstoffgehalt 46·66%).

0·2155 *g* entsprachen 22·8 cm^3 Salzsäure[1] oder 40·24% Stickstoff.

0·2340 *g* entsprachen 27·55 cm^3 Salzsäure oder 44·78% Stickstoff.

0·2205 *g* entsprachen 26·25 cm^3 Salzsäure oder 45·28% Stickstoff.

0·2270 *g* entsprachen 26·00 cm^3 Salzsäure oder 43·57% Stickstoff.

b) Saures Biguanidsulfat (Stickstoffgehalt 35·18%).

0·2462 *g* entsprachen 22·29 cm^3 Salzsäure oder 34·44% Stickstoff.

Zweite Versuchsreihe.

Stickstoffbestimmung nach Makris'[2] Vorschrift.

Zusatz von 0·3 *g* Zucker. Statt zum Schlusse Luft darüber zu leiten, wird ein im rückwärtigen Theile des Rohres befindliches Gemisch von Zucker und Natronkalk erhitzt.

Guanidincarbonat.

0·2130 *g* entsprachen 25·75 cm^3 Salzsäure oder 45·98% Stickstoff.

0·2160 *g* entsprachen 26·00 cm^3 Salzsäure oder 45·79% Stickstoff.

---

[1] 1 cm^3 = 9·92 *mg* Chlorwasserstoff.

[2] L. c.

Dritte Versuchsreihe.

Zusatz von Zucker; zum Schlusse wird Luft durch die Röhre geleitet.

a) Guanidincarbonat.

0·2125 *g* entsprachen 25·75 cm^3 Salzsäure oder 46·09% Stickstoff.

0·2090 *g* entsprachen 25·35 cm^3 Salzsäure oder 46·14% Stickstoff.

0·2180 *g* entsprachen 26·40 cm^3 Salzsäure oder 46·06% Stickstoff.

0·1870 *g* entsprachen 22·60 cm^3 Salzsäure oder 45·98% Stickstoff.

b) Saures Biguanidsulfat.

0·2385 *g* entsprachen 21·85 cm^3 Salzsäure oder 34·85% Stickstoff.

Die Versuche zeigen, dass die Fehler beim gewöhnlichen Verfahren nicht bloss sehr erheblich sind, sondern auch bedeutenden Schwankungen unterliegen. Im Mittel betrug die Abweichung vom berechneten Werth 2·70%, während der grösste Fehler 6·42%, der kleinste 0·74% ausmachte.

Makris' Modification der Methode ergab zwar wesentlich bessere Resultate, immerhin betrug das Fehlermittel 0·65%. Ein Übelstand war hiebei noch, dass das Titriren der vorgelegten Salzsäure durch die vielen brenzlichen Producte, die bei der trockenen Destillation des Zuckers immer gebildet werden, etwas unsicher erschien.

Wenn es nun nach diesen Versuchen (die wesentlich nur Bekanntes bestätigen) den Anschein hatte, als ob, wie auch Makris hervorhob, der Stickstoffabgang hauptsächlich durch die Verbrennung von Ammoniak herbeigeführt wird, so war doch auch ganz sicher die schon früher erwähnte zweite Erklärung zulässig, denn man konnte ebenso gut annehmen, dass durch die bei der trockenen Destillation des Zuckers entstehenden Producte die Bildung von Cyansäure hintangehalten oder etwa

gebildetes Cyanat unter Entbindung von Ammoniak zersetzt wurde.

Weil man Anfangs der zweiten Erklärungsweise den Vorzug gab und vermuthete, der Wassermangel sei die Hauptursache, dass ein Theil des Stickstoffes als Cyan zurückbleibe, wurden zunächst Analysen mit sehr trockenem und weiters solche mit wasserhaltigem Natronkalk ausgeführt; diese mussten kleinere, jene grössere Fehler ergeben.

Vierte Versuchsreihe.

Anwendung von sehr trockenem Natronkalk.[1]

Guanidincarbonat.

0·1620 *g* entsprachen 18·8 cm^3 Salzsäure oder 44·14% Stickstoff.

0·1735 *g* entsprachen 19·6 cm^3 Salzsäure oder 42·97% Stickstoff.

0·1610 *g* entsprachen 17·9 cm^3 Salzsäure oder 42·29% Stickstoff.

Fünfte Versuchsreihe.

Anwendung von wasserhaltigem Natronkalk.[2]

a) Guanidincarbonat.

0·1550 *g* entsprachen 18·5 cm^3 Salzsäure oder 45·40% Stickstoff.

0·1445 *g* entsprachen 17·6 cm^3 Salzsäure oder 46·34% Stickstoff.

0·1735 *g* entsprachen 20·5 cm^3 Salzsäure oder 44·94% Stickstoff.

0·2675 *g* entsprachen 32·5 cm^3 Salzsäure oder 46·22% Stickstoff.

0·1405 *g* entsprachen 17·15 cm^3 Salzsäure oder 46·42% Stickstoff.

---

[1] Erhalten durch längeres Erhitzen von dem käuflichen Product bis zum Weichwerden.

[2] Solchen erhielt man durch Mischen von gewöhnlichem Natronkalk mit gleichen Theilen krystallisirten Baryumchlorids oder mit Magnesiumhydroxyd.

b) Saures Biguanidsulfat.

0·2655 *g* entsprachen 24·45 cm^3 Salzsäure oder 35·03% Stickstoff.

0·2600 *g* entsprachen 23·80 cm^3 Salzsäure oder 34·82% Stickstoff.

Der mittlere Fehler betrug bei Anwendung von trockenem Natronkalk 3·52%, bei Anwendung von wasserhaltigem aber bloss 0·64%.

Obwohl diese Versuchsreihen die Richtigkeit der zuletzt erwähnten Erklärungsweise zu bestätigen schienen, liess sich noch immer keine sichere Entscheidung treffen, denn einerseits wäre es möglich, dass cyansaures Alkali oder Calciumcyamid beim Glühen mit starken Basen oder beim Erhitzen im Wasserdampfstrome nur schwierig vollständig zersetzt werden, anderseits könnte man einwenden, dass die mit wasserhältigem Natronkalk erzielten besseren Resultate nicht einer Wirkung des Wasserdampfes auf schwer zersetzliche Stickstoffverbindungen zuzuschreiben wären, sondern dass der Wasserdampf lediglich die Rolle eines indifferenten Gases gespielt habe, welches die Verbrennung des Ammoniaks theilweise hintanhalten musste.

Um über den ersten Punkt Klarheit zu erhalten, wurde die

Sechste Versuchsreihe

angestellt.

1. Man erhitzte circa 0·4 *g* Kaliumcyanat in einem Porzellanschiffchen im Verbrennungsrohre zum Glühen und leitete dann durch 10 Minuten eine Menge von Wasserdampf darüber, welche 5 cm^3 flüssigem Wasser entsprach; dabei wurde unter ziemlich heftiger Reaction das früher geschmolzene Salz fest, während Ströme von Ammoniak entwichen. Nun wurde das gebildete Kaliumcarbonat in überschüssiger Säure gelöst und mit Lauge übersättigt; dabei trat eine leichte, aber ganz sicher nachweisbare Entwicklung von Ammoniak auf, welche bewies, dass das Cyanat nur unvollständig zersetzt worden war.

2. Als man rohes Calciumcyamid[1] der gleichen Behandlung unterzog, gelang es ebenfalls nicht, allen Stickstoff in Form

[1] Erhalten durch Glühen von Melam mit Ätzkalk.

von Ammoniak frei zu machen. Beispielsweise wurden 0·313 *g* Calciumcyamid eine Stunde lang geglüht, der Dampf aus 80 cm^3 Wasser darübergeleitet, der Inhalt des Schiffchens dann mit Wasser verrieben, filtrirt, ausgewaschen, das Filtrat mit ammoniakalischer Silberlösung gefällt und noch 0·25 *g* gelben Niederschlages (Silbercyamid) erhalten.

3. Wenn man Kaliumcyanat oder rohes Calciumcyamid mit Ätzkali im Verhältnisse von 1 : 5 bei schwacher Rothgluth zusammenschmolz und das Product wie unter 1. auf Cyansäure prüfte, so erhielt man jedesmal ein positives Resultat.

Nach all' dem konnte angenommen werden, dass sich der Stickstoffverlust durch die Bildung von cyansaurem Salz oder von Cyamid sehr wohl erklären liesse, namentlich auch, weil man in dem von den Analysen stammenden Natronkalk Spuren von Cyansäure nach dem oben erwähnten Verfahren meistens nachweisen konnte.

War diese Ansicht richtig, so musste aber auch dann ein erheblicher Verlust eintreten, wenn man eine Verbrennung von Ammoniak vollkommen verhütete. Zu diesem Zwecke wurden einige Versuche angestellt, bei denen man das Gemisch Substanz + Natronkalk in einer Wasserstoff- oder ganz reinen Stickstoffatmosphäre erhitzte. Auch hiebei wurde theils mit scharf getrocknetem, theils mit gewöhnlichem Natronkalk gearbeitet, um den Einfluss des Wassers unter den geänderten Bedingungen kennen zu lernen.

Siebente Versuchsreihe.

a) Versuche unter Anwendung eines Stickstoffstromes.

α) Guanidincarbonat.

0·2350 *g* entsprachen 28·75 cm^3 Salzsäure oder 46·53% Stickstoff.

0·2045 *g* entsprachen 25·00 cm^3 Salzsäure oder 46·5% Stickstoff.

0·1870 *g* entsprachen 22·80 cm^3 Salzsäure oder 46·38% Stickstoff.

β) Saures Biguanidsulfat.

0·2410 *g* entsprachen 22·25 cm^3 Salzsäure oder 35·11% Stickstoff.

0·2595 *g* entsprachen 23·90 cm^3 Salzsäure oder 35·03% Stickstoff.

b) Versuche unter Anwendung eines Wasserstoffstromes.

α) Guanidincarbonat.

0·2989 *g* entsprachen 36·25 cm^3 Salzsäure oder 46·14% Stickstoff.

0·2734 *g* entsprachen 33·1 cm^3 Salzsäure oder 46·06% Stickstoff.

β) Saures Biguanidsulfat.

0·2370 *g* entsprachen 21·75 cm^3 Salzsäure oder 34·91% Stickstoff.

Das Fehlermittel beträgt 0·27%.

Die Ergebnisse dieser letzten Versuchsreihe sind mit der Ansicht, dass der Stickstoffabgang in erster Linie durch Bildung von Cyansäure und Cyanamid zu begründen sei, nicht vereinbar, es ist also von den oben angegebenen Erklärungsweisen jene aufrecht zu erhalten, welche die **Verbrennung von Ammoniak als Hauptursache des Stickstoffdeficites** annimmt; wenn auch durch die Entstehung von etwas Cyansäure ein weiterer Verlust höchst wahrscheinlich eintritt, so ist derselbe doch von keinem nennenswerthen Einfluss auf die Brauchbarkeit der Natronkalkmethode.

Dies das Resultat der kleinen Arbeit.

X. SITZUNG VOM 24. APRIL 1890.

Der Secretär legt das erschienene Heft II—III (Februar bis März 1890) des XI. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Das w. M. Herr Prof. C. Toldt überreicht eine Abhandlung des Prof. Dr. A. Adamkiewicz in Krakau, unter dem Titel: „Die Arterien des verlängerten Markes vom Übergang bis zur Brücke."

Das w. M. Herr Hofrath v. Barth überreicht eine in seinem Laboratorium begonnene und im Laboratorium des Herrn Prof. Pohl an der k. k. technischen Hochschule in Wien zu Ende geführte Arbeit: „Zur Kenntniss der Orthodicarbonsäuren des Pyridins", von Dr. H. Strache.

Der Vorsitzende, Herr Hofrath Prof. J. Stefan, überreicht eine für die Sitzungsberichte bestimmte Abhandlung: „Über elektrische Schwingungen in geraden Leitern".

Herr Dr. Ernst Lecher in Wien überreicht eine Arbeit, betitelt: „Studie über elektrische Resonanzerscheinungen".

Der Secretär, w. M. Ed. Suess, bespricht die vorläufigen Ergebnisse von Studien, welche von dem k. u. k. Linienschiffs-Lieutenant L. v. Höhnel, von Prof. F. Toula und dem Vortragenden über gewisse Theile des östlichen Afrika gemacht worden sind, und welche demnächst in einer für die Denkschriften bestimmten Abhandlung unter dem Titel: „Grundzüge des Baues des östlichen Afrika" der kais. Akademie vorgelegt werden sollen.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Zapałowicz, H., Roślinna szata gór Pokucko Marmaroskich. (Pflanzendecke der Pokutisch-Marmaroscher Karpathen.) Krakau, 1889; 8⁰.

Zur Kenntniss der Orthodicarbonsäuren des Pyridins

von

Dr. H. Strache.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. v. Barth an der k. k. Universität und dem chemischen Laboratorium des Prof. Pohl an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

Vor einem Jahre veröffentlichten Dr. G. Goldschmiedt und ich in diesen Sitzungsberichten[1] eine vorläufige Mittheilung über die Orthodicarbonsäuren des Pyridins; Herr Dr. Goldschmiedt hatte die Freundlichkeit, mir anlässlich meines Austrittes aus dem Laboratorium des Herrn Prof. v. Barth die weitere Ausarbeitung dieses Gegenstandes zu überlassen, wofür ich an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

Im Folgenden ist zunächst nur die $\beta\gamma$-Pyridindicarbonsäure (Cinchomeronsäure) in Berücksichtigung gezogen worden, und fasse ich die wesentlichsten Resultate meiner Versuche nachstehend kurz zusammen:

Die Cinchomeronsäure besitzt die Fähigkeit der Anhydridbildung; durch Alkohol wird das Anhydrid in den entsprechenden sauren Ester übergeführt. Durch Erhitzen des neutralen Ammoniumsalzes der Cinchomeronsäure entsteht das Imid. Ähnlich wirken monosubstituirte Amine. Durch Lösen in siedendem Anilin erhält man ein Dianilid, welches beim Erhitzen in das Cinchomeronsäurephenylimid übergeht. In derselben Weise ist eine Verbindung mit zwei Molekülen Phenylhydrazin zu erhalten, welche ebenfalls in der Wärme 1 Molekül Phenylhydrazin abspaltet. Während die Cinchomeronsäure beim Erhitzen unter

[1] Monatsh. f. Chem., X, 156.

Kohlensäureabspaltung zerfällt, sind alle ihre Derivate, welche die Gruppe $\begin{matrix}-CO\\-CO\end{matrix}\!\!>\!O$ oder $\begin{matrix}-CO\\-CO\end{matrix}\!\!>\!N-$ enthalten, sublimirbar.

Über andere *o*-Dicarbonsäuren und auch über $\alpha\beta\gamma$-Pyridintricarbonsäure soll später berichtet werden.

Cinchomeronsäureanhydrid.

Zur Darstellung des Cinchomeronsäureanhydrids kocht man die fein gepulverte Cinchomeronsäure mit etwa der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid bis zur vollkommenen Lösung, was etwa ein bis zwei Stunden in Anspruch nimmt. Wird das überschüssige Essigsäureanhydrid durch Abdestilliren aus der braun gefärbten Lösung entfernt, so verflüchtigt sich ein beträchtlicher Theil des Cinchomeronsäureanhydrids mit den Dämpfen des ersteren. Es ist daher vortheilhafter, die Lösung im Vacuum über Ätzkalk einzudunsten. Der dunkelbraun gefärbte, in grossen sechsseitigen Tafeln und Prismen krystallisirte Rückstand lässt sich leicht durch Umkrystallisiren aus Chloroform, in welchem die Cinchomeronsäure nicht, deren Anhydrid aber leicht löslich ist, reinigen.

Die erhaltenen Krystalle zeigten einen Schmelzpunkt von 77°—78°. In Chloroform und Benzol lösen sie sich leicht; Wasser und Alkohol wirken verändernd auf die Substanz ein, indem das Anhydrid in die Säure, respective deren Ester verwandelt wird. An der Luft verwittern die Krystalle rasch unter Aufnahme von Wasser.

Die Analyse ergab Zahlen, die mit den für die Formel $C_5H_3N\!<\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!O$ berechneten vollkommen übereinstimmten.

0·1674 *g* Substanz gaben 0·3463 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·0944 *g* Kohlenstoff und 0·0331 *g* Wasser, entsprechend 0·0037 *g* Wasserstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_3NO_3$
C	56·4	56·35
H	2·2	2·02

Das Cinchomeronsäureanhydrid beginnt schon bei 120° unter geringer Zersetzung zu sublimiren.

Cinchomeronsäuremonoäthylester.

Durch Auflösen des Cinchomeronsäureanhydrides in absolutem Alkohol, Eindampfen und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Benzol werden tafelförmige Krystalle erhalten, die bei 131—133° schmelzen. Es ist jedoch nicht nothwendig, das Anhydrid in reinem Zustande darzustellen; man löst die Cinchomeronsäure in siedendem Essigsäureanhydrid, lässt erkalten, versetzt mit einem Überschuss von absolutem Alkohol, kocht unter Rückfluss mit Thierkohle, filtrirt und dampft ein. Der Rückstand erstarrt bei einigem Stehen krystallinisch und kann dann aus heissem Benzol in schwach gefärbten Krystallen erhalten werden.

Sie lösen sich ziemlich leicht und ohne Veränderung in Wasser, Alkohol und Benzol, die wässerige Lösung reagirt sauer; auch beim Kochen mit Wasser tritt keine Verseifung ein (Schmelzpunkt des Verdampfungsrückstandes 126—128°), leicht jedoch durch verdünnte Säuren und Alkalien. Essigsaures Kupfer erzeugt in der siedenden wässerigen Lösung keinen Niederschlag.

Die Verbrennungsanalyse lieferte mit der Formel eines Monoäthylesters übereinstimmende Resultate:

0·1782 *g* der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·3615 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·0986 *g* Kohlenstoff und 0·0754 *g* Wasser, entsprechend 0·0084 *g* Wasserstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_3N\langle{}^{COOH}_{COOC_2H_5}$
C	55·3	55·36
H	4·7	4·63

Erhitzt man den Ester über seinen Schmelzpunkt, so beginnt er sich gegen 190° unter Gasentwicklung und Dunkelfärbung zu zersetzen. Aus dem zähflüssigen Product liess sich nur eine ganz geringe Menge einer in kaltem Alkohol schwer löslichen, in Nadeln krystallisirenden, gegen 300° schmelzenden,

sublimirbaren Substanz, wahrscheinlich Isonicotinsäure, gewinnen.

Silbersalz. Die kalte wässerige Lösung des Cinchomeronsäuremonoäthylesters gibt mit Silbernitrat keinen Niederschlag, doch wird derselbe durch Zusatz eines Tropfens Ammoniak hervorgerufen. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, in welchem sich das Salz schwer löst, kann es in langen Nadeln krystallisirt erhalten werden.

Die Analyse ergab die folgenden Zahlen:

0·2174 *g* der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0·2826 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·0771 *g* Kohlenstoff, 0·0487 *g* Wasser, entsprechend 0·0054 *g* Wasserstoff und 0·0780 *g* Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_3N\langle^{COOAg}_{COOC_2H_5}$
C	35·5	35·76
H	2·5	2·66
Ag	35·9	35·74

Wird die wässerige Lösung des Esters mit überschüssigem Ammoniak eingedampft, so tritt theilweise Verseifung ein; der erhaltene Syrup, in Wasser aufgenommen, wird durch Silbernitrat weiss gefällt. Heisses Wasser löst diesen Niederschlag nur theilweise auf; der Rückstand besteht aus cinchomeronsaurem Silber, wie die Analyse desselben bewies:

0·2352 *g* Substanz gaben 0·1944 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·0530 *g* Kohlenstoff und 0·0220 *g* Wasser, entsprechend 0·0024 *g* Wasserstoff und 0·1327 *g* Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_3N(COOAg)_2$
C	22·6	22·05
H	1·0	0·79
Ag	56·4	56·67

Aus der Lösung krystallisirte beim Erkalten ein Gemisch von cinchomeronsaurem Silber mit dem Silbersalz des Esters aus.

Cinchomeronsäuremonomethylester.

Der Methylester wird auf dieselbe Weise wie der Äthylester unter Anwendung von Methylalkohol erhalten; beim Reinigen durch Auflösen in Chloroform und Eindampfen gelangt man zu einem, erst beim Reiben mit einem Glasstabe erstarrenden Syrup.

Verbrennungsanalyse:

0·1855 *g* der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·3573 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·0974 *g* Kohlenstoff und 0·0665 *g* Wasser, entsprechend 0·0074 *g* Wasserstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_3N\langle^{COOH}_{COOCH_3}$
C	52·5	53·02
H	4·0	3·88

Der Schmelzpunkt des Methylesters liegt bei 152°—154°. Sein Verhalten gegen Wasser und andere Lösungsmittel entspricht vollkommen dem des Äthylesters.

Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt zersetzt er sich schon gegen 170° unter Gasentwicklung. Der Gewichtsverlust entsprach einem Moleküle Kohlensäure.

2·3013 *g* Substanz verloren bei 170—180° 0·5810 *g* an Gewicht.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
CO_2	25·24	24·31

Aus dem Rückstande konnte durch Lösen in Alkohol, Entfärben mit Thierkohle, Eindampfen und Umkrystallisiren aus Alkohol neben einem leicht löslichen Syrup schwerer lösliche Nadeln gewonnen werden, die sich beim Erhitzen im Capillarröhrchen gegen 220° bräunten und bei 250° noch nicht geschmolzen waren.

Einwirkung von Ammoniak auf Cinchomeronsäureanhydrid.

Cinchomeronaminsaures Ammonium.

Wie bereits vorläufig mitgetheilt wurde, fällt trockenes Ammoniakgas aus einer heissen benzolischen Lösung von Cinchomeronsäureanhydrid einen weissen voluminösen Niederschlag, der seiner Zerfliesslichkeit halber nicht durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt werden konnte. Es musste daher durch Einleiten eines grossen Überschusses von Ammoniak die Einwirkung zu einer möglichst vollkommenen gemacht werden. Das überschüssige Ammoniak, sowie das Benzol wurde dann durch Abdunsten im Luftpumpenexsiccator vertrieben. Die hinterbleibende rein weisse, leichte, mikrokrystallinische Substanz bestand aus cinchomeronaminsaurem Ammonium, wie nachstehende Analyse beweist:

0·1272 *g* Substanz lieferten 0·2115 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·0577 *g* Kohlenstoff und 0·0564 *g* Wasser, entsprechend 0·0063 *g* Wasserstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_3N\langle^{CONH_2}_{COONH_4}$
C	45·3	45·85
H	4·9	4·93

Das Ammoniumsalz sintert bei 50—60° zusammen und schmilzt dann erst bei 228—229°. In Wasser ist es äusserst leicht löslich.

Cinchomeronaminsaures Silber.

Die wässerige Lösung des cinchomeronaminsauren Ammoniums wird durch Silbernitrat weiss gefällt. Nach dem Abfiltriren, Auswaschen und Umkrystallisiren des Rückstandes aus heissem Wasser erhält man das cinchomeronaminsaure Silber als mikro-

skopische, weisse, lichtbeständige Nädelchen; in Wasser lösen sie sich schwer.

Eine Verbrennung ergab die folgenden Resultate:

0·2159 *g* der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·2427 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·0662 *g* Kohlenstoff, 0·0400 *g* Wasser, entsprechend 0·0044 *g* Wasserstoff und 0·0856 *g* Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_3N\begin{cases}CONH_2\\COOAg\end{cases}$
C	30·7	30·76
H	2·0	1·84
Ag	39·7	39·53

Da das saure cinchomeronsaure Ammonium

$$C_5H_3N\begin{cases}COONH_4\\COOH\end{cases}$$

in Bezug auf Kohlenstoff und Wasserstofi eine sehr ähnliche procentische Zusammensetzung wie das cinchomeronaminsaure Ammonium

$$C_5H_3N\begin{cases}COONH_4\\CONH_2\end{cases}$$

besitzt und dieser Übelstand auch bei den entsprechenden Silbersalzen besteht, so war es von Wichtigkeit, um jeden Zweifel zu beseitigen, im cinchomeronaminsauren Silber das Vorhandensein der Gruppe NH_2 thatsächlich nachzuweisen. Es konnte dies leicht durch Erwärmen mit concentrirter Kalilauge geschehen, da hiebei beträchtliche Mengen von Ammoniak entweichen.

Durch Zerlegen des Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff erhält man die freie Cinchomeronaminsäure in wässeriger Lösung; beim Eindampfen verwandelt sich jedoch dieselbe unter Wasseraufnahme in saures cinchomeronsaures Ammonium, welches bei

weiterem Eindampfen Ammoniak abspaltet und Cinchomeronsäure hinterlässt. Eine irrthümliche Angabe des Schmelzpunktes 237° der Aminsäure in der vorläufigen Mittheilung ist auf diesen Umstand zurückzuführen. Die wässerige Lösung, bis zur eben beginnenden Krystallisation eingeengt, schied beim Erkalten die secundär gebildete Cinchomeronsäure ab, während aus der Mutterlauge durch Eindunsten in der Kälte über Schwefelsäure das saure Ammoniumsalz in Gestalt eines sich blumenkohlartig ausscheidenden feinkörnigen Krystallmehles erhalten wurde. Im Capillarröhrchen rasch erhitzt, schmolz es bei 205—206° C. unter Aufschäumen, wurde dann wieder fest und zeigte als zweiten Schmelzpunkt 228—230°, woraus zu schliessen ist, dass durch das rasche Erhitzen das Imid entstanden war. Anders verhält es sich jedoch im Luftbade bei 125—135°, es spaltet bei dieser Temperatur gerade wie beim Eindampfen der wässerigen Lösung langsam (innerhalb 15—20 Stunden) alles Ammoniak ab und hinterlässt freie Cinchomeronsäure (Sm: 245—247° unter Gasentwicklung).

Die Analysenresultate der beiden Producte stimmten mit den berechneten überein.

Cinchomeronsäure:

0·2019 *g* Substanz gaben 0·3723 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·1015 *g* Kohlenstoff und 0·0605 *g* Wasser, entsprechend 0·0067 *g* Wasserstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_3N(COOH)_2$
C	50·2	50·28
H	3·3	3·00

Saures Ammoniumsalz:

0·2109 *g* der bei 95° getrockneten Substanz gaben: 0·3550 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·0968 *g* Kohlenstoff und 0·0799 *g* Wasser, entsprechend 0·0089 *g* Wasserstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_3N\begin{cases}COOH\\COONH_4\end{cases}$
C	45·9	45·63
H	4·2	4·36

Zur Controle dieser Verhältnisse stellte ich saures, cinchomeronsaures Ammonium durch Auflösen von Cinchomeronsäure in der berechneten Menge titrirter Ammoniaklösung bei gelinder Wärme und Eindunsten über Schwefelsäure dar. Sämmtliche Eigenschaften desselben bewiesen die Identität mit dem aus der Cinchomeronaminsäure erhaltenen Salze. Ebenso verlor es im Luftbade bei 130° Ammoniak und der Rückstand hatte die Zusammensetzung und den Schmelzpunkt der Cinchomeronsäure.

0·2264 *g* Substanz gaben 0·4172 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·1138 *g* Kohlenstoff und 0·0656 *g* Wasser, entsprechend 0·0073 *g* Wasserstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_5NO_4$
C	50·3	50·28
H	3·2	3·00

Cinchomeronsäureimid.

Beim Erhitzen des oben beschriebenen cinchomeronaminsauren Ammoniums im Luftbade auf circa 120° tritt unter Sintern und Bräunung leicht Verlust von Wasser und Ammoniak ein nach der Gleichung

$$C_5H_3N\begin{cases}CONH_2\\COONH_4\end{cases} = C_5H_3N\begin{cases}CO\\CO\end{cases}NH + NH_3 + H_2O.$$

0·1771 *g* Substanz lieferten 0·0351 *g* Wasser + Ammoniak.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
NH_3+H_2O	19·8	19·14

Der Rückstand besteht aus Cinchomeronsäureimid und lässt sich durch Sublimation leicht reinigen. Man erhält ein nahezu weisses Sublimat, das bei der Analyse die erwartete Zusammensetzung zeigte.

0·1923 *g* Substanz gaben 0·4003 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·1092 *g* Kohlenstoff und 0·0465 *g* Wasser, entsprechend 0·0052 *g* Wasserstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_3N\langle{}^{CO}_{CO}\rangle NH$
C	56·8	56·72
H	2·7	2·71

Einfacher lässt sich das Imid durch Erhitzen des neutralen cinchomeronsauren Ammoniums erhalten. Dieses schmilzt bei 210° unter heftiger Ammoniakentwicklung, erstarrt wieder und schmilzt dann zum zweiten Male bei 228—229°; durch Sublimation gereinigt ergab es bei der Verbrennungsanalyse folgende Zahlen:

I. 0·1768 *g* Substanz lieferten 0·3652 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·0996 *g* Kohlenstoff und 0·0448 *g* Wasser, entsprechend 0·0050 *g* Wasserstoff.

II. 0·2371 *g* Substanz gaben 39·4 cm^3 Stickstoff bei 21° C. und 744·7 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
C	56·3	—	56·72
H	2·8	—	2·71
N	—	18·54	18·97

Es schmilzt glatt und ohne Zersetzung bei 229—230° und sublimirt in Form baumähnlich aneinander gereihter oft centimeterlanger Nadeln. Es löst sich mässig in siedendem Alkohol und krystallisirt daraus unverändert in mikroskopischen, con-

centrisch zu Warzen vereinigten Nadeln aus. Schwer löslich ist das Imid in Äther und Chloroform.

In siedendem Wasser löst es sich, jedoch nicht ohne Veränderung; wendet man möglichst wenig Wasser an und kocht man nur bis zur vollkommenen Lösung, so krystallisirt beim Erkalten ein Theil des Imides unverändert aus, kocht man längere Zeit und wendet man mehr Wasser an, so tritt dies nicht ein und die Lösung enthält dann Cinchomeronaminsäure, saures cinchomeronsaures Ammonium und Cinchomeronsäure. Die beiden letzteren lassen sich, wie bereits erwähnt, vermittelst ihrer sehr verschiedenen Löslichkeit in Wasser leicht von einander trennen. Die leichter lösliche Substanz zeigte wieder alle Eigenschaften des oben beschriebenen sauren cinchomeronsauren Ammoniums. Der Gewichtsverlust bei längerem Erhitzen desselben auf 150° liess wieder auf den Verlust von ein Molekül Ammoniak schliessen; es hinterblieb Cinchomeronsäure.

0·2065 *g* Substanz verloren bei 150° 0·0199 *g* an Gewicht.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet nach der Gleichung $C_5H_3N(COOH)_2.NH_3 = C_7H_5NO_4 + NH_3$
NH_3	9·6	9·26

Die zurückgebliebene Substanz wurde direct für die Analyse I verwendet, zur Analyse II wurde diese aus Wasser umkrystallisirt.

I. 0·1866 *g* Substanz gaben 0·3446 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·0940 *g* Kohlenstoff und 0·0563 *g* Wasser, entsprechend 0·0062 *g* Wasserstoff.

II. 0·1918 *g* Substanz lieferten 0·3519 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·0960 *g* Kohlenstoff und 0·0530 *g* Wasser, entsprechend 0·0059 *g* Wasserstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_7H_5NO_4$
C	50·4	50·1	50·28
H	3·3	3·1	3·00

Die Cinchomeronaminsäure konnte ich dagegen nur einmal aus der wässerigen Lösung des Imides erhalten, sie krystallisirte beim Erkalten derselben in Form verfilzter mikroskopischer Nädelchen, die beim raschen Erhitzen im Schmelzröhrchen bei 229° unter Gasentwicklung schmolzen. Bei sehr langsamem Erwärmen trat schon gegen 204° unter Aufschäumen Verflüssigung ein; die wieder erstarrte Schmelze gab dann den zweiten Schmelzpunkt 227—228°.

In Wasser ist die Säure leicht löslich, schwerer in Alkohol. Die Verbrennung ergab mit den berechneten übereinstimmende Zahlen.

0·1841 *g* Substanz (bei 110° getrocknet) lieferten 0·3440 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·0938 *g* Kohlenstoff und 0·0642 *g* Wasser, entsprechend 0·0071 *g* Wasserstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_3N\langle^{CONH_2}_{COOH}$
C	50·9	50·57
H	3·9	3·62

Wird das Cinchomeronsäureimid in Alkohol gelöst, ungefähr das gleiche Volum Äther zugesetzt, ebenso Natrium (auf ein Molekül Imid ein Atom Natrium) in Alkohol gelöst und mit demselben Volum Äther gemengt, so entsteht beim Vermischen dieser beiden Lösungen entweder sogleich eine gallertartige, oder erst nach einigem Stehen eine krystallinische Ausscheidung der Imidnatriumverbindung. An der Luft zerfliesst dieselbe sehr rasch und konnte desshalb nicht der Analyse unterworfen werden.

Durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak (bei 0° gesattigt) im geschlossenen Rohr auf 110° geht das Imid in einen bei 175° unter Aufschäumen schmelzenden Körper über, der bei weiterem Erhitzen wieder erstarrt und dann den Schmelzpunkt des Imids (228—230°) zeigte. Wahrscheinlich liegt hier das Cinchomeronsäureamid $C_5H_3N\langle^{CONH_2}_{CONH_2}$ vor.

Cinchomeronsäuredianilid.

Cinchomeronsäure löst sich in ungefähr der vierfachen Menge Anilin allmälig auf, die braune Lösung erstarrt nach dem Vertreiben des Anilinüberschusses am Wasserbade concentrisch krystallinisch. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol (vier Theile Alkohol, 1 Theil Wasser) und Waschen der Krystalle mit wenig absolutem Alkohol, eventuell durch nochmaliges Umkrystallisiren erhält man schwach gelblich gefärbte Nädelchen vom Schmelzpunkt 199—206°.

Die Analyse ergab die folgenden Resultate:

I. 0·2354 *g* der bei 80—90° getrockneten Substanz gaben 0·6183 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·1686 *g* Kohlenstoff und 0·1030 *g* Wasser, entsprechend 0·0114 *g* Wasserstoff.

II. 0·2685 *g* Substanz gaben 34·0 cm^3 Stickstoff bei 22·0° C. und 736·0 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_5H_3N(CO.NHC_6H_5)_2$
	I.	II.	
C	71·6	—	71·89
H	4·9	—	4·78
N	—	13·87	13·25

Das Cinchomeronsäuredianilid ist unlöslich in Wasser und verdünnten Alkalien, schwer löslich in verdünnter Salzsäure, leicht in concentrirter, ebenso schon in der Kälte leicht löslich in Alkohol, mässig in Benzol und Chloroform, spurenweise in Äther.

Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt spaltet es ein Molekül Anilin ab.

Cinchomeronsäurephenylimid.

Durch Sublimation des Cinchomeronsäuredianilids wurden unter Entweichen von Anilin lange, gelbliche Nadeln gewonnen, die gegen 210° erweichten und bei 212—215·5° schmolzen. Sie zeigten die Zusammensetzung eines Cinchomeronsäureimids, in welchem das an Stickstoff gebundene Wasserstoffatom durch die Phenylgruppe ersetzt ist.

I. 0·2036 *g* Substanz gaben 0·5223 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·1424 *g* Kohlenstoff und 0·0694 *g* Wasser, entsprechend 0·0077 *g* Wasserstoff.

II. 0·1632 *g* Substanz gaben 0·4168 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·1137 *g* Kohlenstoff und 0·0568 *g* Wasser, entsprechend 0·0063 *g* Wasserstoff.

III. 0·3166 *g* Substanz lieferten 36·0 *cm*³ Stickstoff bei 19·0° C. und 741·0 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_5H_3N\langle^{CO}_{CO}\rangle N.C_6H_5$
	I.	II.	III.	
C....	69·9	69·7	—	69·61
H ...	3·8	3·9	—	3·58
N....	—	—	12·73	12·53

Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, leicht in heissem Alkohol, schwer in heissem Wasser, kaltem Alkohol und Äther; aus letzterem krystallisirt sie in feinen glänzenden Nadeln. Verdünnte Salzsäure oder Kalilauge lösen sie in der Hitze leicht.

Die wässerige Lösung hinterlässt beim Eindampfen Cinchomeronsäure (Sm: 251—253).

Cinchomeronsäurediphenylhydrazid.

Siedendes Phenylhydrazin löst leicht Cinchomeronsäure auf; aus der rothbraun gefärbten Lösung wird durch Zusatz von Äther manchmal sogleich, manchmal erst nach einigem Stehen ein gelber, flockiger, krystallinischer Niederschlag gefällt; durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt, mit Äther gewaschen und an der Luft getrocknet, besitzt er die nachstehende, mit der berechneten übereinstimmende Zusammensetzung:

0·2008 *g* Substanz lieferten 0·4830 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·1317 *g* Kohlenstoff und 0·0892 *g* Wasser, entsprechend 0·0099 *g* Wasserstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_3N(CO.N_2H_2C_6H_5)_2$
C	65·6	65·66
H	4·9	4·91

Das Cinchomeronsäurediphenylhydrazid löst sich leicht in verdünnten Säuren und Alkalien, mässig in Alkohol (durch Wasser nicht fällbar), aus welchem es in büschelförmig vereinigten feinen Nadeln krystallisirt. Schwer löslich ist es in Wasser und Äther, etwas leichter in Benzol.

Cinchomeronsäurephenylhydrazid.

Schon bei 100—110° erleidet das beschriebene Diphenylhydrazid unter geringer Dunkelfärbung Zersetzung. Der hiebei eintretende Gewichtsverlust entsprach der Abgabe eines Moleküles Phenylhydrazin:

0·5806 *g* Substanz verloren bei 100—110° 0·1765 *g* an Gewicht.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet nach der Gleichung $C_{19}H_{17}N_5O_2 = C_6H_8N_2 + C_{13}H_9N_3O_2$
Gewichtsverlust	30·4	31·13

Die Analyse bewies die Richtigkeit der Formel $C_{13}H_9N_3O_2$

I. 0·1653 *g* Substanz gaben 0·3942 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·1075 *g* Kohlenstoff und 0·0612 *g* Wasser, entsprechend 0·0068 *g* Wasserstoff.

II. 0·1700 *g* Substanz lieferten 26·3 cm^3 Stickstoff bei 17·5° C und 730·0 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
C	65·0	—	65·27
H	4·1	—	3·77
N	—	17·23	17·62

Die Verbindung schmilzt oberhalb 260°, sublimirt aber schon in geringerer Wärme in Gestalt eines citronengelben Pulvers. Sie löst sich schwer in Wasser, Äther, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol, leicht in verdünnter Salzsäure oder verdünnter Natronlauge, durch Zusatz von mehr concentrirter Natronlauge entsteht eine in Wasser wieder lösliche Trübung.

Bezüglich ihrer Constitution sind die beiden Formeln:

$$C_5H_3N\left\langle\begin{array}{l}CO-N.C_6H_5\\ \quad\;\;\, |\\ CO-NH\end{array}\right. \quad \text{oder} \quad C_5H_3N\left\langle\begin{array}{l}CO\\ \\ CO\end{array}\right\rangle N-NH.C_6H_5$$

möglich.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCIX. Band. V. Heft.

ABTHEILUNG II. b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

XI. SITZUNG VOM 8. MAI 1890.

Seine Excellenz der Herr Curator-Stellvertreter setzt die kaiserliche Akademie mit hohem Erlasse vom 25. April l. J. in Kenntniss, dass Seine kaiserliche Hoheit der durchlauchtigste Herr Erzherzog-Curator in der diesjährigen feierlichen Sitzung am 21. Mai erscheinen und dieselbe mit einer Ansprache eröffnen werde.

Das k. k. Ministerium des Innern übermittelt die von der oberösterreichischen Statthalterei vorgelegten Tabellen und graphischen Darstellungen über die Eisbildung auf der Donau während des Winters 1889/90 in den Pegelstationen Aschach, Linz und Grein.

Das c. M. Herr Prof. Franz Exner in Wien übersendet eine Arbeit: „Beobachtungen, betreffend die elektrische Natur der atmosphärischen Niederschläge“, von den Herren J. Elster und H. Geitel, Oberlehrern am herzoglichen Gymnasium zu Wolfenbüttel.

Herr Prof. Dr. G. Haberlandt übersendet eine im botanischen Institute der k. k. Universität zu Graz ausgeführte Arbeit, betitelt: „Die Reservestoffbehälter der Knospen von *Fraxinus excelsior*“, von Herrn Ferdinand Schaar.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Zur Theorie einer Gattung windschiefer Flächen“, von Prof. A. Sucharda an der k. k. Staatsmittelschule in Tabor.

2. „Über Plancurven vierter Ordnung vom Geschlechte Eins", von Prof. W. Binder an der Landesoberrealschule in Wiener-Neustadt.

Ferner legt der Secretär eine von Herrn H. Prohazka in Buchberg behufs Wahrung der Priorität eingesendete Mittheilung: Beschreibung und Zeichnung seiner Erfindung einer hydraulisch-atmosphärischen Maschine vor.

Das w. M. Herr Hofrath G. Tschermak berichtet über eine Arbeit des Herrn Prof. C. Dölter in Graz: „Versuche über die Löslichkeit der Minerale".[1]

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr überreicht eine Abhandlung des Herrn Regierungsrathes Prof. Dr. F. Mertens in Graz, betitelt: „Die Invarianten dreier quaternären quadratischen Formen".

Das w. M. Herr Prof. J. Loschmidt überreicht eine Abhandlung von Dr. J. M. Eder, Director der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsverfahren in Wien: „Über das sichtbare und ultraviolette Emissionsspectrum schwach leuchtender verbrennender Kohlenwasserstoffe (Swan'sches Spectrum) und der Oxyhydrogenflamme (Wasserdampfspectrum)".

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Staatsoberrealschule im II. Bezirk von Wien: „Neue Eiweissreactionen", von C. Reichl.

Das c. M. Herr Prof. A. Schrauf in Wien überreicht folgende Mittheilung: „Über die thermische Veränderung der Brechungsexponenten des prismatischen Schwefels".

Herr Prof. Dr. Franz Toula überreicht eine Arbeit des Herrn G. N. Zlatarski in Sofia, welche betitelt ist: „Ein geologischer Bericht über die Srednja Gora zwischen den Flüssen Topolnica und Strema".

Neue Eiweissreactionen

von

C. Reichl.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Staatsoberrealschule im II. Bezirke von Wien.

Im vorigen Jahre[1] zeigte ich, dass Eiweisskörper mit alkoholischer Benzaldehydlösung, verdünnter Schwefelsäure[2] und Ferrisulfat blaue Farbenreactionen liefern. Eine ähnliche Wirkung constatirte ich für den Salicylaldehyd, doch wandte ich damals bei den bezüglichen Versuchen statt des Ferrisalzes Eisenvitriol an. Wird die Reaction mit Salicylaldehyd bei gewöhnlicher oder nicht zu hoher Temperatur ausgeführt, so zeigt es sich, dass sie ebenfalls Ferrisulfat in Anspruch nimmt.

Versuche, noch weitere aromatische Aldehyde oder Derivate derselben zu Farbenreactionen der Eiweisskörper heranzuziehen, waren von günstigem Erfolg begleitet. Von den nicht aromatischen Aldehyden wirkt das Furfurol in dem angedeuteten Sinne.

Ehe die neuen Aldehydreactionen der Eiweisskörper zur Beschreibung gelangen, sollen zunächst nachträglich gemachte Beobachtungen hinsichtlich der eingangs genannten Reactionen Erwähnung finden.

1. Die Reaction mit Benzaldehyd.

Das Ferrisulfat spielt bei dieser Reaction die Rolle eines Oxydationsmittels, denn es kann durch sehr verdünnte Salpeter-

[1] Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien. Bd. XCVIII. Abth. II. Mai 1889.

[2] Unter dieser Bezeichnung ist bei allen angeführten Reactionen ein Gemenge von gleichen Raumtheilen Säure und Wasser zu verstehen.

säure, Quecksilberoxyd und andere sauerstoffabgebende Körper ersetzt werden. Es lässt auch eine Substitution durch Ferri-, Gold- oder Platinchlorid und Ferricyankalium zu.

Das blaue Condensationsproduct, welches aus Eieralbumin bei der Reaction mit Benzaldehyd hervorgeht, zeigt im Spectrum einen Absorptionsstreifen bei *D*.

Es muss als Verbindung einer Farbbase mit Schwefelsäure aufgefasst werden, da es durch Basen unter Ausscheidung eines bräunlichweissen Niederschlages zerlegt wird, der von Säuren, wie Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure, mit blauer oder blaugrüner Farbe aufgenommen wird. Die salpetersauere Lösung wird bald gelb bis braun; auch die essigsauere ist nicht sehr beständig. Der bräunlichweisse Niederschlag ist auch in Alkalien, und zwar mit gelblicher Farbe löslich.

Es ist Hoffnung vorhanden, die Farbbase des blauen Condensationsproductes so rein zu gewinnen, um sie analysiren zu können.

Die Reaction mit Benzaldehyd scheint von der Skatolgruppe des Eiweissmolecüls veranlasst zu werden, denn der genannte Aldehyd gibt sowohl mit Indol — das Präparat verdanke ich der Güte des Herrn Prof. Dr. E. Salkowski in Berlin — als mit Skatol Farbenreactionen. Versetzt man eine verdünnte alkoholische Lösung von Skatol mit einprocentiger alkoholischer Benzaldehydlösung und schichtet Ferrisulfat haltende, verdünnte Schwefelsäure darunter, so tritt nach einigem Stehen eine blauviolette Zone auf, die sich immer mehr ausbreitet. Indol liefert unter denselben Verhältnissen eine braunrothe Flüssigkeit.

Das erwähnte Condensationsproduct des Skatols wird durch Basen zerlegt; auf Zusatz von Schwefelsäure resultirt wieder eine blauviolette Lösung.

Benzylalkohol und Harze mit Benzylestern, z. B. Peru- und Tolubalsam, sind im Vereine mit verdünnter Schwefelsäure und Ferrisulfat ebenfalls zu Eiweissreactionen zu verwenden. Man erzielt dabei blaugrüne, beziehungsweise blauviolette Farbenerscheinungen.

Mit Amygdalin wurden unter den angedeuteten Bedingungen keine Farbenreactionen erhalten, wohl aber bei Anwendung stärkerer Schwefelsäure.

2. Die Reaction mit Salicylaldehyd.

Liegen die Eiweisskörper im festen Zustande vor, so versetzt man sie in einem Proberohre oder auf einem Uhrglase mit einem Tropfen einer 0·5%igen alkoholischen Lösung von Salicylaldehyd, lässt den Alkohol verdunsten und fügt dann mehrere Tropfen Ferrisulfat haltende, verdünnte Schwefelsäure hinzu. Nach kurzer Zeit erscheinen Eier-, Blut- und Pflanzenalbumin, Blutfibrin und Caseïn violblau, Legumin braunviolett, Pflanzenfibrin braungelb gefärbt. Schafwolle und thierische Haut nehmen unter denselben Bedingungen eine blauviolette Färbung an. Nach einiger Zeit lösen sich die entstandenen Producte unter Beibehaltung der Farbe auf.

Die aus Eieralbumin resultirende violblaue Lösung weist einen Absorptionsstreifen zwischen *C* und *D* auf. Sie enthält ebenfalls eine Farbbase.

Um Lösungen von Eiweiss mit Hilfe dieser Reaction zu prüfen, versetzt man sie mit einem Tropfen alkoholischer Salicylaldehydlösung der erwähnten Stärke, fügt ein gleiches Volumen concentrirte Schwefelsäure unter Abkühlung und ohne Umschütteln, endlich einen Tropfen Ferrisulfatlösung hinzu. Je nach dem Verdünnungsgrade nimmt die Reaction kürzere oder längere Zeit in Anspruch, worauf eine blaue bis violette Zone wahrzunehmen ist.

Die Reaction mit Salicylaldehyd scheint die Skatolgruppe des Eiweissmolecüls anzuzeigen, da zwischen Skatol und dem genannten Aldehyd eine violette Lösung zu Stande kommt, wenn die Einwirkung unter analogen Bedingungen wie beim vorangehenden Aldehyd erfolgt.

Das Öl von *Spiraea ulmaria* gibt mit Eiweisskörpern dieselben Reactionserscheinungen wie der Salicylaldehyd. Von Salicin, Populin und Saligenin gilt dasselbe, nur sind die Erscheinungen schwächer und beanspruchen längere Zeit.

3. Die Reaction mit Anisaldehyd.

Die Isomeren des Salicylaldehyds standen nicht zur Verfügung, um versuchen zu können, ob sie mit Eiweisskörpern

Farbenreactionen liefern, dafür aber der Methyläther des Paraoxybenzaldehyds, der Anisaldehyd.

Die Reactionen werden wie im früheren Falle ausgeführt: Eier- und Pflanzenalbumin, sowie Caseïn werden dabei violett, Blutalbumin und Schafwolle violettroth, Blutfibrin blau, Legumin braunviolett, Pflanzenfibrin röthlichgelb. Diese Färbungen treten rascher ein, als die durch die beiden vorangehenden Aldehyde bewirkten.

Die aus Eieralbumin hervorgehende violette Lösung lässt einen Absorptionsstreifen zwischen *D* und *F* erkennen. Sie enthält auch eine Farbbase.

Der Anisaldehyd gibt mit Skatol in Gegenwart von Ferrisulfat haltender Schwefelsäure ein violettes, mit Indol ein röthlichgelbes Condensationsproduct. Das erstere stimmt in der Färbung mit den Eiweissreactionen des Anisaldehyds überein; sonach zeigt derselbe die Skatolgruppe des Eiweissmolecüls an.

Anethol, Anis-, Esdragon-, Sternanis- und Fenchelöl reagiren mit Eiweisskörpern in schwächerem Masse wie der Anisaldehyd. Ersetzt man bei diesen Reactionen das Ferrisulfat durch Quecksilberoxyd, so werden die Färbungen intensiver.

4. Die Reaction mit Vanillin.

In Ermanglung von Dioxybenzaldehyden ohne Methoxylgruppe wurde das Vanillin zu Eiweissreactionen verwandt. Die Ausführung der Reactionen kann wie in den vorangehenden Fällen erfolgen. Es treten dabei folgende Färbungen auf: roth, dann violett bis veilchenblau bei Eieralbumin, violett bis blauviolett bei Blut- und Pflanzenalbumin, Caseïn und Blutfibrin, violett bei Schafwolle und thierischer Haut, braunroth bei Legumin, blassviolett bei Pflanzenfibrin.

Die veilchenblaue, aus Eieralbumin hervorgehende Lösung lässt einen Absorptionsstreifen bei *D* wahrnehmen. Sie enthält eine Farbbase, welche an Schwefelsäure gebunden ist.

Das Vanillin liefert sowohl mit einigen Spaltungsproducten der Eiweisskörper wie auch mit anderen Verbindungen Farbenreactionen. Zur Erklärung seiner Eiweissreaction gibt das Skatol Aufschluss, denn es liefert mit Vanillin in Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure und Ferrisulfat eine violette Färbung.

Mit Indol und Schwefelsäure gibt es eine rothe Farbenreaction, wie Singer[1] nachwies.

Die Reaction der Eiweissstoffe mit Vanillin kann von einigen Körpern, wie Pyrogallussäure und Phloroglucin, mit denen es, wie Etti[2] zeigte, in Gegenwart von Säuren farbige Condensationsproducte liefert, beeinträchtigt werden.

Vanillinhaltige Pflanzenproducte, wie Vanille, Benzoë, *Asa foetida*, reagiren mit Eiweissstoffen wie das Vanillin.

Das Vanillin entsteht durch Oxydation von Coniferin[3] und Eugenol.[4] Da das Coniferin mit Schwefelsäure allein eine blaue Färbung gibt, so konnte es zu Eiweissreactionen nicht herangezogen werden, wohl aber das Eugenol. Dasselbe liefert mit Eier-, Blut- und Pflanzenalbumin, Caseïn und Blutfibrin bei gleichzeitiger Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure und Ferrisulfat blaugrüne bis grüne Färbungen.

Singer[5] wies nach, dass Holz bei andauerndem Kochen mit Wasser Vanillingeruch wahrnehmen lässt, weshalb er das Vanillin als steten Bestandtheil des Holzes betrachtet. Dieser Umstand brachte mich auf den Gedanken, Holz als Reagens für Eiweiss anzuwenden. Löst man Eieralbumin in verdünnter, mit etwas Ferrisulfat versetzter Schwefelsäure auf, fügt Fichtenholzspäne hinzu und erhitzt im Wasserbade oder lässt längere Zeit stehen, so werden die Holztheilchen anfangs grün, endlich dunkel gefärbt, während die Flüssigkeit eine violette Färbung annimmt. Die Farbe der Flüssigkeit ist wahrscheinlich der Einwirkung von Vanillin auf Eiweiss, die Färbung der Sägespäne hingegen dem Einflusse der Schwefelsäure zuzuschreiben, da Säuren, wie v. Höhnel[6] u. a. beobachteten, Holz grün färben. Wird bei dem angeführten Versuche Ferrisulfat weggelassen, so resultirt keine violette, sondern eine braungelbe Flüssigkeit.

---

[1] Monatshefte f. Chem. Bd. 3, 395—410.

[2] „ „ „ Bd. 3. 637—644.

[3] Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. 7, 608.

[4] „ „ „ „ „ Bd. 10. 1907.

[5] Monatshefte f. Chem. Bd. 3, 395—410.

[6] Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien. Bd. LXXVI. Abth. I. November 1877.

Bekanntlich färbt Indol in alkoholischer Lösung Fichtenholz bei Anwesenheit von Säuren kirschroth. Diese Thatsache liess mich vermuthen, dass bei der Eiweissreaction mit Holzsubstanz die Skatolgruppe betheiligt sei. Versuche scheinen diese Ansicht zu bestätigen. Befeuchtet man Sägespäne mit alkoholischer Skatollösung und setzt verdünnte Schwefelsäure und Ferrisulfat hinzu, so werden dieselben gelbroth, schliesslich violett. Am besten lässt sich die violette Färbung erkennen, wenn man die Sägespäne nachträglich mit Wasser versetzt. Sonach tritt bei der Reaction des Skatols mit Holzsubstanz dieselbe Färbung ein, wie bei der vorhin erwähnten Einwirkung von Eiweiss auf Holz.

5. Die Reaction mit Piperonal.

Der Methylenäther des Protocatechualdehyds, das Piperonal, zeigt in Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure und Ferrisulfat ein ähnliches Verhalten gegen Eiweisssubstanzen wie das Vanillin. Die dabei auftretenden Färbungen sind: violblau bei Eier-, Blut- und Pflanzenalbumin, Caseïn und Blutfibrin, braunviolett bei Legumin und blassviolett bei Pflanzenfibrin. Schafwolle und thierische Haut werden violett gefärbt.

Die Spectralerscheinungen der aus Eieralbumin hervorgehenden farbigen Lösung stimmen mit denen der früheren Reaction überein. Dasselbe gilt auch hinsichtlich der chemischen Natur dieses Productes.

Das Piperonal vermag ebenfalls die Skatolgruppe des Eiweissmolecüls anzuzeigen.

6. Die Reaction mit *p*-Cuminaldehyd.

Die Farbenerscheinungen, welche der genannte Aldehyd mit Eiweisskörpern unter den Bedingungen der früheren Reactionen liefert, sind nicht sehr beachtenswert. Eier-, Blut- und Pflanzenalbumin, Blutfibrin und Caseïn nehmen dabei blaugrüne Färbungen an, die besonders beim Auswaschen mit

Wasser hervortreten. Pflanzenfibrin und Legumin scheinen sich gegen Cuminaldehyd indifferent zu verhalten.

Das Römischkümmelöl zeigt gegen Eiweisskörper ein ähnliches Verhalten wie der erwähnte Aldehyd.

7. Die Reaction mit Zimmtaldehyd.

Eier-, Blut- und Pflanzenalbumin, Blutfibrin und Caseïn werden von Zimmtaldehyd, verdünnter Schwefelsäure und Ferrisulfat intensiv gelbbraun gefärbt und zeigen beim Auswaschen mit Wasser einen blauen bis grünen Farbenton; Legumin und Pflanzenfibrin liefern unter diesen Bedingungen keine charakteristischen Reactionen.

Mischt man alkoholische Lösungen von Zimmtaldehyd und Skatol und setzt verdünnte Schwefelsäure, die etwas Ferrisulfat enthält, ohne Umschütteln hinzu, so gibt sich nach einigem Stehen eine braune und darüber eine blaugrüne Farbenzone kund. Der Zimmtaldehyd wird sonach bei seiner Eiweissreaction die Skatolgruppe andeuten.

Das Zimmtöl reagirt mit Eiweisskörpern in ähnlicher Weise wie der reine Zimmtaldehyd.

8. Die Reaction mit Furfurol.

Acet-, Butyraldehyd und Valeraldehyd vermögen mit Eiweisskörpern in Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure und Ferrisulfat keine besonderen Farbenreactionen zu liefern, wohl aber das Furfurol, das zu diesem Zwecke in 0·5%iger alkoholischer Lösung benutzt wurde. Die dabei wahrgenommenen Färbungen der im festen Zustande in Anwendung gekommenen Eiweissstoffe sind: violett, dann blaugrün bei Eieralbumin; violettroth, später blaugrün bei Pflanzenalbumin; blauviolett, schliesslich blaugrün bei Blutalbumin; braun, später blau bei Blutfibrin; braungelb, dann blaugrün bei Caseïn; gelblich bei Pflanzenfibrin und bräunlich bei Legumin.

Die violette Lösung, welche aus Eieralbumin bei der Reaction mit Furfurol hervorgeht, zeigt einen Absorptionsstreifen bei *D*. Sie gibt mit Ammoniak einen gelblichweissen Niederschlag,

welcher von Schwefelsäure nicht mit violetter Farbe aufgenommen wird.

Wie die Versuche von Baeyer[1], Stenhouse[2], Schiff[3], Mylius[4] und L. v. Udránszky[5] zeigen, liefert das Furfurol sowohl mit Zerlegungsproducten der Eiweissstoffe wie mit zahlreichen anderen Verbindungen Farbenerscheinungen. Der letzterwähnte Forscher benutzte es in 0·5%iger wässeriger Lösung im Vereine mit concentrirter Schwefelsäure zu einer grossen Zahl von Farbenreactionen. Es hat sonach keine Bedeutung als Eiweissreagens.

Da es mit Skatol reagirt und damit bei Anwesenheit von verdünnter Schwefelsäure und Ferrisulfat eine rothbraune Färbung gibt, so zeigt es bei seiner Eiweissreaction wahrscheinlich die Skatolgruppe an.

Schlussbemerkungen.

Die vorstehenden Reactionen lehren, dass hauptsächlich aromatische Aldehyde mit Eiweisskörpern in Gegenwart von nicht zu concentrirter Schwefelsäure und schwachen Oxydationsmitteln Farbenerscheinungen geben. Von den anderweitigen Aldehyden ist blos für das Furfurol ein ähnliches Verhalten constatirt worden. Die in Betracht gekommenen aromatischen Aldehyde erschöpfen keineswegs die Zahl der bekannten Verbindungen dieser Gruppe. Es dürften sonach die angeführten Aldehydreactionen der Eiweisskörper noch durch weitere vermehrt werden.

Hinsichtlich der Art und Intensität der Färbungen sind die neuen Eiweissreactionen beachtenswerth. Leicht erkennbare Färbungen treten bei der Reaction mit Benzaldehyd (blau bis blaugrün), Salicylaldehyd (blau bis violett), Piperonal (veilchen-

---

1 Ber. d. deutsch. chem. Ges. Bd. V, 26.

2 Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CLVII, 97.

3 „ „ „ „ „ Bd. CCI. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1887, 540.

4 Zeitschr. f. physiolog. Chem. Bd. XI, 492.

5 „ „ „ „ Bd. XII, 355.

blau), Vanillin (violett bis veilchenblau) und Anisaldehyd (violett bis blauviolett) ein, die von Furfurol, Cuminol und Zimmtaldehyd herrührenden haben geringeren Werth, weil sie nicht immer einheitlich sind. Piperonal, Vanillin, Salicyl-, Benz- und Anisaldehyd verursachen die stärksten Färbungen, Zimmtaldehyd und Cumino schwächere, Furfurol die schwächsten.

Die neuen Reactionen zeigen nicht alle Individuen der Eiweisskörper mit gleicher Schärfe an, zumal sie Legumin und Pflanzenfibrin nur schwierig oder gar nicht erkennen lassen. Der Grund dieser Erscheinung dürfte darin liegen, dass die Aldehyde bei ihren Eiweissreactionen einen bestimmten Atomcomplex, der in den verschiedenen Proteïnsubstanzen nicht in gleichem Masse vorkommt, anzeigen.

Die in Betracht gekommenen aromatischen Aldehyde liefern mit den verschiedenartigen nicht aromatischen Spaltungsproducten der Eiweisssubstanzen unter den Bedingungen ihrer Eiweissreactionen keine farbigen Condensationsproducte, wohl aber mit einigen aromatischen Zersetzungsproducten, wovon man bekanntlich 3 Gruppen unterscheidet: 1. die Phenolgruppe (Phenol, Kresole, Tyrosin), 2. die Phenylgruppe (Phenylessigsäure, Phenylpropionsäure) und 3. die Indolgruppe (Indol, Skatol, Skatolcarbonsäure.

Mit Phenolen geben zwar die aromatischen Aldehyde in Gegenwart von Schwefelsäure und Ferrisulfat gefärbte Condensationsproducte, aber dieselben haben saueren Charakter und vereinigen sich mit Basen zu neuen gefärbten Verbindungen, während die farbigen Producte der Aldehydreactionen der Eiweisskörper eine Farbbase enthalten. Die Phenolgruppe des Eiweissmolecüls kann sonach diese Reactionen nicht bewirken.

Die aromatischen Aldehyde geben auch mit Vertretern der 3. Gruppe der Spaltungsproducte der Eiweissstoffe, z. B. Indol und Skatol, gefärbte Verbindungen, wovon die vom Skatol herrührenden die grösste Ähnlichkeit mit den farbigen Producten der neuen Reactionen der Proteïnsubstanzen besitzen. Jene haben gewöhnlich eine violette, diese oft eine blaue Farbe. Der Grund dieser Verschiedenheit dürfte darin zu suchen sein, dass das Skatol selbst von verdünnter Schwefelsäure und Ferrisulfat

schwach röthlich gefärbt wird. Die angeführten Erscheinungen lassen sonach annehmen, dass die aromatischen Aldehyde den Skatolcomplex der Eiweisskörper anzuzeigen vermögen.

Die Farbenerscheinungen der neuen Eiweissreactionen kommen ungleich rasch zu Stande. Sie treten, wenn die Proben fest oder nicht zu verdünnt sind, bei der Reaction mit Piperonal, Vanillin, Anis- und Zimmtaldehyd sofort, bei der Einwirkung von Salicyl- und Benzaldehyd, Furfurol und Cuminol erst nach einiger Zeit auf. Lösungen mit 0·1% Eiweiss beanspruchen für das Eintreten der Farbenerscheinungen eine Stunde, verdünntere Proben noch mehr Zeit.

Hinsichtlich der Empfindlichkeit stehen die neuen Reactionen der Eiweisskörper einigen älteren nach. Sie sind nur dann empfindlicher, wenn die Probe fest ist, indem zwischen dem Eiweisskörper und der einwirkenden Säure folgende Maximalverhältnisse bestehen können:

1 Theil Eiweiss in 6000 Theilen verdünnter Schwefelsäure bei der Reaction mit Salicylaldehyd,
1 Theil Eiweiss in 10.000 Theilen verdünnter Schwefelsäure bei der Reaction mit Benzaldehyd,
1 Theil Eiweiss in 40.000 Theilen verdünnter Schwefelsäure bei der Reaction mit Anisaldehyd, Vanillin und Piperonal.

Wässerige Lösungen dürfen selten mehr als einen Theil Eiweiss in 3000 Theilen Wasser enthalten, wenn die Erscheinungen der Reactionen noch auftreten sollen.

Die beschriebenen Reactionen lassen sich auch in der Weise ausführen, dass der Eiweissstoff als Reagens zur Auffindung von aromatischen Aldehyden und solchen Verbindungen, welche leicht in Aldehyde übergehen, benutzt wird. In dieser Weise leisten die Eiweisskörper gute Dienste zur Nachweisung von aldehydartigen Körpern im Holze, in Harzen und ätherischen Ölen.

Im Nachhange soll noch eine Eiweissreaction, bei welcher Wasserstoffsuperoxyd als Reagens dient, angeführt werden.

Das Zustandekommen der Aldehydreactionen der Eiweisskörper erfordert ein schwaches Oxydationsmittel, wozu bei den vorstehenden Versuchen auch Wasserstoffsuperoxyd benutzt werden sollte. Es zeigte sich dabei, dass dasselbe mit Eiweisssubstanzen und verdünnter Schwefelsäure allein Farbenreactionen gibt. Die Färbungen, hauptsächlich rothe, treten bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit auf, verschwinden aber wenn Ferrisulfat hinzugesetzt wird.

Das Wasserstoffsuperoxyd zeigt bei seiner Eiweissreaction die Skatolgruppe an.

XII. SITZUNG VOM 16. MAI 1890.

Der Secretär legt das erschienene Heft I—III (Jänner bis März 1890) des 99. Bandes, Abtheilung III. der Sitzungsberichte vor.

Das w. M. Herr Prof. E. Hering übersendet eine im physiologischen Institute der k. k. deutschen Universität in Prag mit Unterstützung der kaiserlichen Akademie ausgeführte Arbeit von Prof. Dr. J. Singer und Dr. E. Münzer, betitelt: „Beiträge zur Anatomie des Centralnervensystems, insbesondere des Rückenmarkes".

Das c. M. Herr Hofrath Prof. A. Bauer in Wien überreicht eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz: „Über die Constitution einiger Derivate des Cyanamids", von Alois Smolka.

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer übersendet eine Abhandlung: „Über einen arithmetischen Satz des Herrn Charles Hermite".

Herr Prof. Dr. Otto Stolz in Innsbruck übersendet eine Abhandlung, betitelt: „Die Maxima und Minima der Functionen von mehreren Veränderlichen".

Herr Prof. Dr. Veit Graber in Czernowitz übersendet eine Abhandlung: „Vergleichende Studien am Keimstreif der Insecten".

Der Secretär legt eine eingesendete Arbeit von Dr. Max Blanckenhorn in Cassel, betitelt: „Das marine Miocän in Syrien", vor.

Ferner legt der Secretär ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität von Dr. Friedrich Jünnemann in Hietzing vor, welches die Aufschrift führt: „Abhandlung über den chemisch reinen flüssigen Kohlenstoff, seine Bereitungsweise und seine Eigenschaften".

Das w. M. Herr Prof. J. Loschmidt überreicht eine Arbeit des Herrn Leopold Schneider, Adjunct am k. k. Probiramte in Wien, unter dem Titel: „Studien über chemisch-gebundenes Wasser (Hydratwasser, Krystallwasser)".

Ferner überreicht Herr Prof. Loschmidt eine Arbeit aus dem Laboratorium der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsverfahren in Wien, von Herrn Alexander Lainer, betitelt: „Ein neues wasserfreies Goldchloridkalium".

Herr Prof. Dr. Franz Toula berichtet über eine Anzahl von Säugethierresten, welche ihm von Seite des Dr. Halil Edhem Bey in Constantinopel zur Verfügung gestellt worden sind.

Herr Prof. Dr. Franz Toula macht eine vorläufige Mittheilung über einige bei Gelegenheit einer Studienexcursion an die untere Donau (zwischen Orsova-Neu Moldava einer- und Golubac abwärts andererseits) gemachte geologische Beobachtungen.

Herr Dr. Ernst Lecher überreicht eine Arbeit: „Über die Messung der Dielektricitätsconstanten mittelst Hertz'scher Schwingungen".

Studien über chemisch gebundenes Wasser (Hydratwasser, Krystallwasser)

von

Leopold Schneider,
Adjunct am k. k. General-Probiramt in Wien.

In den nachfolgenden Untersuchungen wurde nur jenes Wasser als chemisch gebunden betrachtet, welches durch directe Aufnahme in Bindung tritt und aus derselben ganz allgemein durch Erhitzen wieder erhalten werden kann. Wenn man nur in diesen Verbindungen das Wasser als solches enthalten annimmt, so dürfte eine chemische Bindung des Wassers nicht bestritten werden können.

Diese Verbindungen sind theils fest, theils flüssig. In allen Fällen findet man jedoch, dass derartige Verbindungen ein grösseres specifisches Gewicht zeigen, als dem Mittel der beiden zusammensetzenden Theile entspricht. Häufig werden wasserhaltende Verbindungen noch überdies von Wasser gelöst. Die Anschauung, dass derartige Verbindungen, sobald sie in Wasser gelöst werden, auch noch fortbestehen, ist eine viel bestrittene. Aus Analogien aus der Chemie ist nicht anzunehmen, dass Körper, welche mit Wasser chemische Bindungen einzugehen im Stande sind, das Vermögen verlieren, sobald man dasselbe im Überschusse hinzugibt. Die bei der Auflösung auftretenden Volumveränderungen sprechen jedoch noch ganz unzweideutig für eine chemische Bindung auch in wässeriger Lösung.

Berechnet man aus den Verbindungen der festen Salze mit Wasser die Dichte des letzteren unter der Annahme, dass die Salze bei der Bindung keine weitere Verdichtung erleiden, so erhält man trotz der mannigfaltigen Verhältnisse, in welchen das

Wasser gebunden erscheint, eine der Grösse $\frac{6}{5}$ oder der Grösse $\frac{4}{3}$ sehr nahe kommende Verdichtung.

A.

Chemisch gebundenes Wasser von der Dichte $\frac{6}{5}$.

Als Beispiele für diese Verdichtungsform des Wassers können folgende in der Tabelle angeführte feste Verbindungen von Salzen und Wasser gelten:

Wasserfreie Verbindung	Spec. Gewicht	Autor	Gebundenes Wasser	Spec. Gewicht der wasserhältigen Verbindung	Autor	Hieraus berechnete Dichte des Wassers
$NaBr$	2·95—3·08	—	$2\,OH_2$	2·165	Favre	1·20
$BaCl_2$	4·156	Boullay	$2\,OH_2$	3·05	Karsten	1·20
$SrCl_2$	3·0	Favre	$6\,OH_2$	1·93	Favre	1·2
Na_2OCO_2	2·509	Filhol	$10\,OH_2$	1·475	Schiff	1·19
$2NaOH$	2·00	Dalton	$7\,OH_2$	1·405	Hermes	1·19
$CaSO_4$	3·1	Filhol	$2\,OH_2$	2·3	—	1·2
$Al_2O_63SO_3$	2·74	Karsten	$18\,OH_2$	1·67	Playfaire und Soule	1·20
$Na_2O2B_2O_3$	2·37	Favre und Valson	$5\,OH_2$	1·815	Payen	1·19
$CaON_2O_5$	2·50	Favre und Valson	$4\,OH_2$	1·88	Favre	1·20
$K_2O_1Al_2O_34SO_3$	2·689	Petterson	$24\,OH_2$	1·72	Kopp und Schiff	1·20
$Al_2O_33SO_3$ .... / $(NH_4)_2SO_4$	2·74 / 1·76	—	$24\,OH_2$	1·62	Kopp und Schiff	1·20
$Al_2O_33SO_3$ .... / Na_2OSO_3	2·74 / 2·73	—	$24\,OH_2$	1·69	Petterson	1·19

Noch deutlicher geht diese Verdichtungsform aus der Untersuchung der wässerigen Lösung vieler Salze hervor.

Die chemische Literatur weist eine sehr bedeutende Anzahl von Untersuchungen des specifischen Gewichtes wässeriger Salzlösungen auf. Derartige tabellarische Angaben sind häufig mit vier, ja selbst fünf Decimalen angeführt, vergleicht man jedoch die Angaben verschiedener Autoren, so findet man, dass dieselben bereits um Einheiten der dritten Decimalstelle differiren, daher diese Stelle, aus der Erfahrung nicht mehr mit voller Sicherheit bestimmt, angenommen werden kann. Die in den Tabellen angegebenen Reihen sind durchgehends auf Grund empirisch gefundener Grössen berechnet, und zwar wurden die Zwischenglieder durch einfache arithmetische Interpolation oder durch graphische Darstellung ermittelt und nur in einzelnen Fällen auf Grund empirisch gefundener Gesetzmässigkeiten. Jede Interpolation ohne genaue Kenntniss der Gesetzmässigkeit der Reihe ist mit dem Makel der Willkürlichkeit behaftet, sie kann jedoch, sobald die Pole nahe gelegen sind, mit einer den unvermeidlichen Beobachtungsfehlern empirischer Bestimmungen entsprechenden Genauigkeit angenommen werden. Je grösser der Abstand, welcher zu interpoliren ist, desto unsicherer werden diese Grössen; ganz verwerflich ist jedoch jede Vervollständigung einer derartigen Reihe über die gefundenen Pole hinaus, etwa auf Grund einer Entwicklungsformel oder auf Grund graphischer Darstellungen.

Chemische Processe gehen bekanntlich nicht der Masse proportional vor sich, sondern nach ganz bestimmten Gewichtsverhältnissen, es ist somit eine stetige Veränderung der Verdichtungen bei Mengungen von Salz und Wasser nicht zu erwarten, sobald hiebei überhaupt chemische Processe vor sich gehen. In der That zeigen wässerige Salzlösungen zweierlei Gesetze der Contraction, nämlich eine der Masse proportionale und eine bestimmten chemischen Verhältnissen entsprechende Contraction.

Eine allgemeine Gesetzmässigkeit dieser Lösungen ist die Contraction beim Vermischen verschieden concentrirter Lösungen eines und desselben Salzes. Die Contraction ist eine sehr geringe, den Massen proportionale. Schon Kremer (Poggendorf, 1855, 2, XCV) zeigt in seinen ganz besonders exact ausgeführten Ver-

suchen an der Contraction von Strontiumchloridlösungen, dass dieselbe ihr Maximum beim Vermischen gleicher Theile Chloridlösung und Wasser erreicht. Dieselbe Erscheinung wurde an allen übrigen Salzlösungen beobachtet. Diese Contraction ist jedoch so gering, dass dieselbe sogar den beiden Forschern A. Michel und L. Kraft (Ann. chim. phys. (3), 41, 471) entgangen ist.

Aber abgesehen von dieser einer Massenwirkung zuzuschreibenden, unbedeutenden Abweichung, sind die Dichten der Salzlösungen nicht den aufgelösten wasserfreien Salzen proportional. Mit Hilfe des aus den vorhergehenden Berechnungen erhaltenen Fingerzeiges ist es jedoch nicht schwer, die diesen Salzlösungen zu Grunde liegende Gesetzmässigkeit zu finden.

Nimmt man nämlich diejenige Wassermenge, welche, wie früher erwähnt, als chemisch gebunden betrachtet werden kann, auch in den wässerigen Lösungen dieser Verbindungen als noch chemisch gebunden an, und nimmt man das specifische Gewicht dieses chemisch gebundenen Wassers mit $1 \cdot 2 \left(\frac{6}{5}\right)$ in Rechnung, so findet man, dass die specifischen Gewichte der Lösungen der in der vorhergehenden Tabelle angeführten krystallwasserhältigen Salze den aufgelösten Mengen derselben proportional sind.

Das specifische Gewicht einer wässerigen Salzlösung ist daher von folgenden Factoren abhängig:

a) Von der Menge des in der Lösung enthaltenen wasserfreien Salzes,

b) von der Menge des chemisch gebundenen Wassers,

c) von dem chemisch unveränderten Wasser mit dem specifischen Gewichte 1.

Ausserdem ist noch die vorher erwähnte geringe Contraction bei der Verdünnung mit Wasser zu beobachten. Man ist daher auch umgekehrt im Stande, aus dem specifischen Gewichte einer concentrirten wässerigen Salzlösung die Menge des chemisch gebundenen Wassers zu berechnen, wenn das specifische Gewicht des wasserfreien Salzes bekannt ist. Die mit Hilfe dieser Berechnungen gefundenen Wassermengen entsprechen bekannten Wasserbindungen, oder erhalten durch ihre Gleichmässigkeit bei ähnlichen Salzen einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit.

Man ist daher, aus dem häufigen Zusammentreffen der Voraussetzungen mit den wirklich gefundenen Verhältnissen, berechtigt, nicht bloss eine chemische Bindung des Wassers in wässerigen Lösungen, sondern auch eine Verdichtung dieses Wassers zu dem specifischen Gewichte $1\cdot2 \left(\frac{6}{5}\right)$ als wahrscheinlich anzunehmen.

Als Belege für die Richtigkeit der oben ausgesprochenen Gesetze dienen folgende Beispiele.

Chlornatrium.

Das specifische Gewicht desselben wurde mit 2·16—2·22, im Mittel mit 2·19 gefunden. Dasselbe bildet mit Wasser eine Verbindung, welche 58·5 Gewichtstheile Salz und 36 Gewichtstheile Wasser enthält, mithin der Formel $NaCl.2OH_2$ entspricht. Nimmt man nun dieses Wasser in der wässerigen Lösung als chemisch gebunden mit dem specifischen Gewichte 1·2 an, so erhält man das specifische Gewicht für eine 25%ige Lösung 1·192. Gefunden wurde 1·191 bei 20° Schiff, 1·192 bei 15° Gerlach, 1·190 Karsten. Durch Verdünnen wird die Lösung des Kochsalzes nur wenig contrahirt.

	Berechnet	Gefunden		
		Schiff	Gerlach	Karsten
25%	1·192	1·191	1·192	1·190
20	1·148	1·149	1·151	1·149
15	1·107	1·109	1·111	1·110
10	1·069	1·070	1·073	1·072
5	1·033	1·034	1·036	1·035
1	1·007	—	1·007	—

Schwefelsaures Natron.

Das specifische Gewicht des wasserfreien Salzes wurde gefunden: 2·66, 2·68, 2·69, 2·73, im Mittel 2·70. Nimmt man 10 Moleküle Wasser in wässeriger Lösung gebunden an, so erhält man für eine 12%ige Lösung das specifische Gewicht 1·111. Gefunden wurde das specifische Gewicht 1·112.

Bromnatrium.

Das specifische Gewicht desselben wurde mit 3·08 gefunden. Eine 25%ige Lösung hat das specifische Gewicht 1·226 Gerlach. Berechnet man aus diesen Angaben, wie viel Wasser das specifische Gewicht 1·200 besitzen müsste, um bei gleichbleibendem specifischem Gewichte des Salzes der 25%igen Lösung das specifische Gewicht 1·226 zu ertheilen, so findet man genau zwei Moleküle Wasser, d. h.: Wenn die 25% Bromnatrium bei der Auflösung $NaBr2OH_2$ bilden und dieses chemisch gebundene Wasser wie bei den vorher untersuchten Salzen das specifische Gewicht 1·200 besitzt, so würde die Auflösung dieses Salzes ein specifisches Gewicht von 1·225 haben. Gefunden wurde 1·226.

Jodnatrium.

Ganz die gleiche Menge gebundenes Wasser findet man für Jodnatrium aus einer 45%igen Lösung, welche nach Gerlach das specifische Gewicht 1·510 besitzt.

In die Gruppe von Salzen, welche das Wasser in dem Verhältnisse 6 zu 5 verdichten, gehören, wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist, hauptsächlich die Salze der Haloide.

Gelöstes Salz	Gewichtspercente in Lösung	Gefundenes spec. Gewicht	Autor	Berechnetes spec. Gewicht	Chemisch gebundenes Wasser von der Dichte $\frac{6}{5}$	Spec. Gewicht des wasserfreien Salzes	Autor
NaCl	25·0	1·192	Gerlach	1·192	$2\,OH_2$	2·19	Mittel der bekannten Bestimmungen
KCl	20·0	1·136	„	1·13	$2\,OH_2$	1·995	Schiff
NaBr . ..	25·0	1·226	„	1·225	$2\,OH_2$	3·08	Kremers
KBr.....	45·0	1·430	Kremers	1·436	$2\,OH_2$	2·67	Plaifair
NaJ	45·0	1·510	„	1·509	$2\,OH_2$	3·45	Filhol

Gelöstes Salz	Gewichtspercente in Lösung	Gefundenes spec. Gewicht	Autor	Berechnetes spec. Gewicht	Chemisch gebundenes Wasser von der Dichte $\frac{6}{5}$	Spec. Gewicht des wasserfreien Salzes	Autor
KJ	59·0	1·709	Kremers	1·708	$2\,OH_2$	3.05	Mittel mehrerer Bestimmungen
$KOClO_2$ ..	10·0	1·066	„	1·066	$2\,OH_2$	2·35	Kremers
$NaOClO_2$.	35	1·282	„	1·278	$2\,OH_2$	2·289	„
$KOBrO_2$ ..	10	1.079	„	1·079	$2\,OH_2$	3·271	„
$NaOBrO_2$.	30	1·289	„	1·286	$2\,OH_2$	3·339	„
$BaCl_2$	25·0	1.270	Gerlach	1·27	$4\,OH_2$	4·156	Gmelin, Handbuch, S. 157
$CdCl_2$ ...	53·3	1·726	Kremers	1·727	$4\,OH_2$	3·625	Bödeker
$ZnCl_2$	48·0	1·534	„	1·535	$4\,OH_2$	2·753	„
$BaBr_2$ ...	55·0	1·800	Gerlach	1·794	$4\,OH_2$	4·23	Schiff
BaJ_2	60·0	1·97	„	1·98	$4\,OH_2$	4·917	Filhol
SrJ_2	61·1	1·972	Kremers	1·976	$4\,OH_2$	4·415	Bödeker
$SrCl_2$	34·1	1·382	„	1·382	$6\,OH_2$	2·933	spec. Gewicht der Verbindung $SrCl_2 6OH_2$
$SrBr_2$	45·9	1·603	„	1·602	$6\,OH_2$	3·96	Bödeker
$ZnBr_2$	76·1	2·391	„	2·395	$3\,OH_2$	3·643	„
$NaSO_4$ ...	13·2	1·125	Gerlach	1·125	$10\,OH_2$	2·69	Schröder

B.

Chemisch gebundenes Wasser von der Dichte $\frac{4}{3}$.

Eine zweite Gesetzmässigkeit in der Verdichtung des Wassers durch Metallsalze findet man bei den schwefelsauren

Metallsalzen, welche unter dem Namen der Vitriole bekannt sind.

Die in den Kreis dieser Betrachtungen gezogenen Salze sind: Eisenvitriol, Kupfervitriol, schwefelsaure Magnesia und schwefelsaures Manganoxydul.

Das in den angeführten Metallsalzen gebundene Wasser zeigt eine Verdichtung, welche der Grösse $\frac{4}{3}$ bis auf die Genauigkeit, welche die unvermeidlichen Beobachtungsfehler zulassen, nahe kommt.

Eisenvitriol.

Der Eisenvitriol enthält 126 Gewichtstheile Wasser und 152 Gewichtstheile der wasserfreien Eisenverbindung von der empirischen Formel $FeSO_4$. Das wasserfreie Salz hat das specifische Gewicht 2·84, das wasserhältige 1·904.

Berechnet man nun hieraus das specifische Gewicht des Wassers unter der Annahme, dass sich das specifische Gewicht des wasserfreien Salzes nicht geändert hat, so erhält man 1·36 specifisches Gewicht des Wassers. Berechnet man endlich aus dem Vitriol das specifische Gewicht seiner Lösung, so erhält man für eine 40%ige Eisenvitriollösung das specifische Gewicht 1·235. Gefunden wurde 1·239. Die Resultate der Beobachtung stimmen mithin innerhalb der Beobachtungsfehler mit der Annahme, dass sich das schwefelsaure Eisenoxydul mit sieben Molekülen Wasser verbindet und dasselbe bis zum specifischen Gewichte $\frac{4}{3}$ verdichtet, und dass ferner die Verbindung des Eisensalzes mit dem verdichteten Krystallwasser unverändert, d. h. mit gleicher Bindungsmenge und gleicher Verdichtung des Wassers in Lösung geht.

Kupfervitriol.

Die Verbindung $CuSO_4$ hat das specifische Gewicht 3·53—3·57, der wasserhältige Vitriol $CuSO_4 5aq$ 2·24—2·29 Plaifayr und Joule, das nach den obigen Annahmen berechnete Wasser mithin ein specifisches Gewicht von circa 1·35.

Berechnet man ferner das specifische Gewicht seiner wässerigen Lösung unter der Annahme, dass derselbe mit dem specifischen Gewichte 2·29 in Lösung geht, so erhält man:

Für	24%	berechnet	1·16,	gefunden	1·165
„	16	„	1·10	„	1·106
„	8	„	1·05	„	1·051.

Zinkvitriol.

Specifisches Gewicht der Verbindung $ZnSO_4$ 3·4, 3·52, 3·58, des Vitrioles $ZnSO_7 7aq$ 2·04, hieraus berechnetes specifisches Gewicht des Krystallwassers 1·35, 1·32. Eine 60%ige Lösung des wasserhältigen Salzes würde der Rechnung gemäss ein specifisches Gewicht von 1·44 besitzen. Gefunden wurde 1·445.

Schwefelsaure Magnesia.

$MgSO_4$ specifisches Gewicht . . . . . . 2·61

$MgSO_4 7aq$ specifisches Gewicht . . . 1·75

Das hieraus berechnete specifische Gewicht des Wassers ist demnach 1·33.

Eine 51·7% $MgSO_4 7aq$ enthaltende Lösung hat das specifische Gewicht 1·288. Das hieraus berechnete specifische Gewicht des Salzes von der Formel $MgSO_4 7aq$ würde 1·76 betragen. Gefunden wurde 1·75.

Manganvitriol.

Die Verbindungen des schwefelsauren Manganoxydules mit Wasser sind von ganz besonderem Interesse, weil alle Stufen der fortschreitenden Bindung mit Wasser bekannt und deren specifische Gewichte bestimmt sind. Das wasserfreie Salz ($MnSO_4$) wurde mit dem specifischen Gewichte 3·1, 3·24, 3·28 beobachtet.

Es bindet sich der Reihe nach mit 1, 2, 3, 4 und 5 Molekülen Wasser. Berechnet man nun diese Bindungsstufen mit dem specifischen Gewichte des im Vitriol gebundenen Wassers $= \frac{4}{3}$, so erhält man folgende Resultate:

	Berechnetes specifisches Gewicht	Gefundenes specifisches Gewicht
$MnSO_4$	—	3·1, 3·24, 3·28 (im Mittel 3·22)
$MnSO_4$+1 *aq*	2·80	2·84 — Thorpe u. Watts
+2 *aq*	2·53	2·526 — „ „
+3 *aq*	2·35	2·356 — „ „
+4 *aq*	2·21	2·26 — Topsöe
+5 *aq*	2·10	2·103 — Thorpe u. Watts

Letztere Verbindung geht auch als solche in wässerige Lösung. Eine 59·4%ige Lösung dieses Salzes hat nach Gerlach ein specifisches Gewicht von 1·451. Dasselbe aus dem specifischen Gewichte des Salzes berechnet, ergibt 1·452.

Nachdem nun nach dieser Art der Berechnung das specifische Gewicht des chemisch gebundenen Wassers bei allen untersuchten Vitriolen $= \frac{4}{3}$ gefunden wurde, und nachdem ausserdem dieselbe Grösse auch dort, wo verschiedene Bindungsstufen ein und desselben Metallsalzes bekannt sind, auch in allen Verbindungsstufen wiedergefunden wurde, so ist man wohl berechtigt, diese Concentration, welche dem Wasser proportional, auch dem Wasser angehörend anzunehmen.

Das in den Vitriolen verdichtete Wasser hat mithin sowohl im festen als flüssigen Zustande das specifische Gewicht $\frac{4}{3}$, was bei gleichmässiger Verdichtung der Elemente desselben einem specifischen Gewichte von $\frac{1}{4\cdot 5}$ für Wasserstoff und $\frac{16}{4\cdot 5}$ für Sauerstoff entspricht.

Mit Hilfe dieser Verdichtungsgrössen für Wasserstoff $\frac{1}{5}$ und $\frac{1}{4\cdot 5}$ und Sauerstoff $\frac{16}{5}$ und $\frac{16}{4\cdot 5}$ könnte man nun auch an das Studium der verdichteten Verbindungen anderer Elemente gehen und es liessen sich auch thatsächlich noch Beispiele von annähernden Gesetzmässigkeiten anführen, bei der Neuheit des Gegenstandes könnte jedoch eine allzugrosse Ausdehnung der Übersichtlichkeit schädlich sein. Diese hier angeführten Gesetzmässigkeiten sowohl, wie die durch die gefundenen Gesetz-

mässigkeiten erhärtete Annahme der gleichmässigen Verdichtung des Wassers, sollen nur gleichsam als Schlüssel für weitere Untersuchungen vor Allem im Auge behalten werden.

Die Übereinstimmung der empirisch gefundenen Grössen mit den der angenommenen Gesetzmässigkeiten besitzt ausser dem Interesse, welches jede gefundene Gesetzmässigkeit von Naturerscheinungen bietet, auch eine praktische Seite. Man ist nämlich mit Hilfe derselben im Stande, eine grosse Zahl specifischer Gewichte mit wenig Prämissen zu berechnen, und ist somit einen Schritt näher der wichtigen Aufgabe der Chemie getreten, die Eigenschaften zusammengesetzter Körper als Resultirende der Eigenschaften der einzelnen Theile im Vorhinein zu bestimmen und zu berechnen.

Als Beispiel für das Gesagte sollen hier mit den eben gefundenen Verdichtungsformen des Wassers noch zwei Säuren in den verschiedenen Mischungsverhältnissen mit Wasser berechnet werden.

Bromwasserstoffsäure und Wasser.

Die höchst concentrirte Säure enthält nach Champion und Pellot (compt. rend., 70, 620, Gmelin $^1/_2$ S. 333) 82·02% Bromwasserstoff, genau der Formel BrH.1aq entsprechend und besitzt ein specifisches Gewicht von 1·78. Die gesättigte Säure verliert beim Erhitzen Bromwasserstoffgas, bis sie zu einer unverändert destillirbaren wässerigen Säure geworden ist. Einen gleichen Concentrationsgrad erreicht man auch beim Eindampfen einer verdünnteren Säure, und zwar entspricht dieser Grad der Concentration einem Hydrate von der Formel HBr.5aq. Die concentrirte Säure bindet sich mithin noch mit vier Molekülen Wasser zu einem fünffach gewässerten Hydrat. Nimmt man nun an, dass dieses Hydrat in der verdünnten wässerigen Lösung der Bromwasserstoffsäure enthalten, und dass das specifische Gewicht des gebundenen Wassers 1·2 ist, so gibt die Rechnung genau die von Topsöe empirisch gefundenen specifischen Gewichte der wässerigen Lösungen dieser Säure.

Percentgehalt an Bromwasserstoffsäure.	Gefundenes spec. Gewicht (Topsöe).	Berechnetes spec. Gewicht.
11·94	1·089	1·089
20·65	1·164	1·164

Percentgehalt an Bromwasserstoffsäure.	Gefundenes spec. Gewicht (Topsoe).	Berechnetes spec. Gewicht.
33·84	1·302	1·302
43·99	1·431	1·431
46·09	1·460	1·461
47·87	1·485	1·484
48·17	1·490	1·487

Schwefelsäure und Wasser.

Das specifische Gewicht des sogenannten Schwefelsäuremonohydrates ist nicht mit Sicherheit empirisch gefunden. Das an anderem Orte berechnete specifische Gewicht dieser Verbindung zu 1·88 wurde im Vergleiche zu dem mit Sicherheit bestimmten specifischen Gewichte der 98·5%igen Säure gleich 1·857 als genügend übereinstimmend angenommen. Aus dem specifischen Gewichte dieser Säure und Wasser von der Verdichtung, wie solche in dem zweiten Abschnitte gefunden wurde, kann man die verschiedenen Hydrate dieser Säure und die Dichte aller Verdünnungsgrade berechnen. Aus diesen Berechnungen ergeben sich zwei Hydrate der Schwefelsäure, und zwar ein Hydrat mit einem Molekül Wasser von der Dichte $\frac{4}{3}$ und ein zweites Hydrat mit einem zweiten Molekül Wasser von der Dichte $\frac{6}{5}$.

Berechnet man mit Zugrundelegung dieser beiden Hydrate der Schwefelsäure die specifischen Gewichte der verschiedenen Mischungen mit Wasser, so erhält man Folgendes:

	Berechnetes spec. Gewicht	Gefundenes spec. Gewicht nach Kolbe	Für den Percentgehalt an SO_4H_2
1. SO_4H_2	1·88	—	—
2. SO_4H_2+1 Aq von der Dichte $\frac{4}{3}$, entsprechend 84·5% SO_4H_2	1·77	1·778	84·5
3. SO_4H_2+1 Aq von der Dichte $\frac{4}{3}$ +1 aq „ „ „ $\frac{6}{5}$ entsprechend 73·2% SO_4H_2...	1·66	1·66	74
	—	1·65	73

	Berechnetes spec. Gewicht	Gefundenes spec. Gewicht nach Kolbe	Für den Percentgehalt an SO_4H_2
4. Alle übrigen der Schwefelsäure zugegebenen Wassermengen werden nicht mehr verdichtet.			
SO_4H_2+3 aq entsprechend 64·4% SO_4H_2	1·54	1·54	64
5. SO_4H_2+4 aq entsprechend 57·6% SO_4H_2	1·46	1·468	56·9
SO_4H_2+5 aq entsprechend 52·1% SO_4H_2	1·40	1·41	51·2

Es wurden nur zwei Decimalen angeführt, weil über diese hinaus die Angaben verschiedener Autoren schwanken.

Bekanntlich ist der Streit über die Existenz bestimmter Hydrate in wässerigen Lösungen und besonders der Hydrate der Schwefelsäure noch nicht beendet. Wenn Berthelot (J. B. ü. d. Fort. d. Chemie, 1874, S.82) für das Bestehen bestimmter Hydrate der gelösten Säuren und Alkalien das Vorkommen bestimmter Hydrate im festen Zustande, die ungleiche Dampfspannung wasserfreier Körper und ihrer Hydrate, die Fällung gewisser Salze durch concentrirte Wasserstoffsäuren, ferner den Verlauf der Wärmeentwicklung beim Vermischen der Säuren mit verschiedenen Wassermengen anführt, so kann hieran auch die Gesetzmässigkeit in der Verdichtung von mit den im festen Zustande bekannten Hydraten übereinstimmenden Wassermengen als ein weiterer Beweisgrund angefügt werden.

Über die Constitution einiger Derivate des Cyanamids

von

A. Smolka.

Aus dem Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz.

Unter diesen Derivaten verstehe ich Verbindungen, welche sich zum Theile vom Cyan, respective Cyanamid, zum Theile vom Harnstoff, respective der Kohlensäure ableiten und in verschiedenen Büchern unter verschiedenen Namen, wie „Cyanverbindungen", „Säureamide", „Säurenitrile" und „Kohlensäurederivate" in getrennten Abschnitten behandelt werden. Die Blausäure, das Cyanamid, die Cyansäure, die Derivate des Dicyandiamids, des Melamins, Melams, der Harnstoff mit seinen zahllosen Abkömmlingen und überhaupt die Derivate der Kohlensäure gehören hieher. Man könnte diesen Körpern ebenso gut den Namen „Derivate des Cyans" beilegen; denn denkt man sich den Wasserstoff der Blausäure (durch Vermittlung des Chlorcyans) durch die Amidogruppe ersetzt, so gelangt man zum Cyanamid und geht dabei von der Blausäure, also auch vom Cyan aus. Dieser Begriff ist aber ein viel umfassenderer, z. B. die sich vom Dicyan ableitenden Oxalylverbindungen, ebenso alle Säurenitrile etc. in sich begreifender, die hier keine oder doch nur eine sehr nebensächliche Berücksichtigung finden.

Endlich lassen sich sämmtliche hier behandelte Verbindungen auch als „Derivate des Harnstoffes" ansehen; denn durch Addition von Ammoniak, Wasser und Schwefelwasserstoff zum Cyanamid entstehen aus diesem Guanidin, Harnstoff und Thioharnstoff, von denen wieder jedes für sich viele Abkömmlinge gibt, die sowohl mit einander, als auch mit anderen Gliedern dieser Körperclasse durch enge Beziehungen vielfach verknüpft sind.

Wir haben unter den vielen Körpern, die hieher zu zählen sind, zwei Hauptclassen zu unterscheiden: 1. Wahre Cyanverbindungen und 2. Additionsproducte dieser Cyanide.

Das Cyanamid gehört in die erste Classe, der durch Addition von Wasser zum Cyanamid entstandene Harnstoff ist ein Repräsentant der anderen Gruppe dieser Verbindungen.

Die wahren Cyanverbindungen, welche also noch ein Cyanradical enthalten, sind besonders dadurch charakterisirt, dass sie — wie es scheint ganz allgemein — Wasserstoff, Wasser, Schwefelwasserstoff und Ammoniak addiren können, wodurch Amine, Säureamide, geschwefelte Säureamide und Amidine entstehen, z. B.:

$CN.H + H_4 = CH_3.NH_2$ Methylamin,
$(CN)_2 + H_8 = (C_2H_4):(NH_2)_2$ Äthylendiamin,
$CN.CH_3 + H_2O = CH_3.CO.NH_2$ Acetamid,
$CN.NH_2 + H_2O = NH_2.CO.NH_2$ Carbamid,
$CN.CH_3 + H_2S = CH_3.CS.NH_2$ Thiacetamid,
$CN.NH_2 + NH_3 = NH_2.CNH.NH_2$ Guanidin etc.

Von eigentlichen Säurenitrilen stellte man bis nun durch Einwirkung von Ammoniak keine Amidine direct dar. Thatsächlich wurden derartige Versuche von Bernthsen[1] angestellt; aus Benzonitril und Salmiak konnte dieser Forscher kein Amidin erhalten, dafür gelang ihm die Verbindung von substituirten Ammoniaken mit Nitriten zu substituirten Amidinen; so gibt beispielsweise Benzylcyanid und salzsaures Anilin das Chlorhydrat des phenylirten Phenylacetamidins $C_6H_5.CH_2.C(NC_6H_5).NH_2$. Dies ist gewiss eine Reaction, die der Addition von Ammoniak zu Acetamid analog ist. Ebenso beweisend sind die von Bernthsen[2] gefundenen Additionen von (salzsaurem) Diphenylamin zu Acetonitril und Benzonitril, in Folge deren Amidine von unsymmetrischer Constitution $R.CNH.NR'_2$ entstehen. Die von Tiemann ausgeführte Vereinigung von Hydroxylamin mit Nitrilen zu Oxyamidinen, auf welche, sowie zum Theil auch auf Bernthsen's Arbeiten, bereits Rathke[3] hinwies, gehört eben-

[1] Liebig's Annalen, Bd. 184, S. 321.
[2] Daselbst, Bd. 192, S. 4.
[3] Berl. Ber., Bd. 18, S. 3105.

falls hieher. Endlich ist die Bildung von Acetamidin durch Einleitung von trockenem Chlorwasserstoffgas in erhitztes Acetamid wohl auch auf eine Addition von Ammoniak zu Acetonitril zurückzuführen. Acetamid gibt bekanntlich in der Hitze bei Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln Acetonitril; ich halte es für sehr wahrscheinlich, dass das Salzsäuregas, ähnlich wie P_2O_5, in diesem Falle wasserentziehend wirkt und aus dem Acetamid Acetonitril erzeugt; gleichzeitig findet eine andere Zersetzung statt, welche die Bildung von Acetylchlorid etc. zur Folge hat. Dabei muss aber Ammoniak nasciren und dieses addirt sich dann mit dem Nitril zu Acetamidin:

$$CH_3.CN + NH_3 = CH_3.CNH.NH_2.$$

Die Producte, welche bei solchen Additionsreactionen aus den wahren Cyaniden erhalten werden, sind keine Cyanide mehr. Die Additionen finden in der bereits von Bamberger[1] und Rathke[2] beschriebenen Weise statt, so zwar, dass sich das addirende Molekül in zwei zweiwerthige Gruppen spaltet: H_4 zerfällt in H_2'' und H_2'', H_2O in H_2'' und O'', H_2S in H_2'' und S'' und Ammoniak in H_2'' und NH''. Die dabei immer frei werdenden zwei Wasserstoffatome verbinden sich mit dem Stickstoff des Cyanradicals zu einer Amidogruppe, während die dadurch frei werdenden zwei Valenzen des Kohlenstoffatomes im Cyanradical von der zweiten in Action tretenden zweiwerthigen Gruppe gesättigt werden:

$$R'.CN + H_2X'' = R'.CX''.NH_2.$$

Das Resultat von solchen Additionsreactionen ist daher stets die Bildung eines Amides.

Selbstverständlich können diese durch Addition von H, H_2O, H_2S und NH_3 aus Cyaniden entstandenen Amide nichts weiter addiren, weil sie ja die hiezu befähigende Cyangruppe nicht mehr enthalten.

Unter den im Folgenden betrachteten Verbindungen sind einige wahre Cyanide, die übrigen sind hingegen Amido-

[1] Berl. Ber., Bd. 16, S. 1074 und 1459.

[2] Daselbst, Bd. 18, S. 3102.

körper, aus den ersteren durch Additionsreactionen hervorgegangen.

A. Cyanverbindungen.

Dicyandiamid, Amidodicyansäure (Carbamincyamid) und Thiocarbamincyamid kommen hier in Betracht.

1. Dicyandiamid $C_2H_4N_4$.

Für dasselbe werden bekanntlich drei verschiedene Constitutionsformeln angegeben.

Baumann sieht es für ein Imid an und gibt ihm die Formel

$$NH:C\begin{matrix}\diagup NH \diagdown \\ \diagdown NH \diagup\end{matrix}C:NH;$$

Klason hält es für ein Amid von der Zusammensetzung

$$NH_2.C\begin{matrix}\diagup N \diagdown\!\!\diagdown \\ \diagdown\!\!\diagdown N \diagup\end{matrix}C.NH_2;$$

Bamberger und Rathke fassen es hingegen für ein Cyanguanidin $(CN)NH.CNH.NH_2$ auf.

Folgende Reactionen des Dicyandiamids können Aufschluss über seine Constitution geben:

a) Mit nascirendem Wasserstoff liefert es neben Ammoniak Methylamin; dies Verhalten spricht für die Cyanguanidiformel, denn von Cyaniden ist es bekannt, dass sie unter Addition von Wasserstoff Amine geben.

b) Mit Wasser, respective bei Behandlung mit Säuren, übergeht das Dicyandiamid in Dicyandiamidin, welches nach seiner Synthese aus Harnstoff und Guanidin (Baumann) Guanylharnstoff $NH_2.CHN.NH.CO.NH_2$ ist. Das Dicyandiamid verhält sich hiebei wie ein Cyanid, weil Cyanide unter Wasseraufnahme Säureamide bilden.

c) Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten von Dicyandiamid gegen Barytwasser; beim Kochen damit tritt unter gleichzeitiger Entwicklung von Ammoniak ein Atom Sauerstoff in das Molekül, es entsteht aber dabei nicht wie unter dem Einflusse von Säuren Dicyandiamidin mit seinen basischen Eigenschaften, sondern die Amidodicyansäure.

Wäre nun Baumann's Imidformel oder Klason's Amidformel richtig, so ist nicht ersichtlich, warum nicht beide Imid-, respective Amidgruppen durch O, beziehungsweise OH ersetzt werden sollten, indem dadurch etwa durch weitergehende Polymerisation des Oxydationsproductes Cyanursäure entstehen könnte. Man kann allerdings behaupten, durch Einwirkung des Barytwassers werde nur ein Sauerstoffatom eingeführt und erst Säuren erzeugen aus der entstandenen Amidodicyansäure Cyan-, beziehungsweise Cyanursäure. Dem ist aber nicht so, denn Säuren überführen bekanntlich die Amidodicyansäure in Biuret, indem sie an dieselbe Wasser wie an ein Cyanid im Allgemeinen anlagern.

Sofort erklärlich wird aber die gedachte Bildung der Amidodicyansäure aus Dicyandiamid, wenn dieses als ein Cyanguanidin aufgefasst wird. Wie Guanidin die an seinem Kohlenstoffatom befindliche Imidgruppe beim Kochen mit Barythydrat unter Bildung von Harnstoff gegen Sauerstoff austauscht, so tritt auch an Stelle der an einem einzigen Kohlenstoffatom hängenden einen Imidgruppe des Cyanguanidins unter gleichen Umständen Sauerstoff ein und es entsteht ein Cyanharnstoff, d. i. die Amidodicyansäure:

$$NH_2.CNH.NH_2+H_2O = NH_3+NH_2.CO.NH_2 \text{ und}$$
$$(CN)NH.CNH.NH_2+H_2O = NH_3+(CN)NH.CO.NH_2.$$

Ich halte somit die Überführung des Dicyandiamids in Amidodicyansäure für einen gewichtigen Beweis dafür, dass es ein Cyanguanidin ist.

d) Schwefelwasserstoff addirt sich mit Dicyandiamid zu Thiodicyandiamidin (Guanylthioharnstoff):

$$CN.NH.CNH.NH_2+H_2S = NH_2.CS.NH.CNH.NH_2.$$

Auch dies ist eine den Cyanverbindungen eigenthümliche Reaction.

e) Das Cyanamid polymerisirt sich sehr leicht zu Dicyandiamid; dieser Vorgang ist unter Zugrundelegung der Cyanguanidinformel für letzteres nichts anderes als eine Addition von Cyanammoniak, d. i. Cyanamid, zu Cyanamid, wie schon

Bamberger[1] hervorgehoben, und verläuft ebenso wie die Addition des Ammoniaks mit Cyanamid zu Guanidin:

$$CN.NH_2+NH:H_2 = NH_2.CNH.NH_2;$$
$$CN.NH_2+(CN)H:NH = (CN)NH.CNH.NH_2.$$

f) Erwägt man ferner, wie Rathke gefunden und Bamberger[1] besprochen hat, dass Thiodicyandiamidin (Guanylthioharnstoff) beim Entschwefeln unter Abgabe von Schwefelwasserstoff Dicyandiamid bildet, so ist dies ein ganz analoger Fall, wie die Entschwefelung des Thioharnstoffes zu Cyanamid:

$$NH_2.CS.NH_2 = H_2S+CN.NH_2;$$

$$NH_2.CS.NH.CNH.NH_2 = H_2S+CN.NH.CNH.NH_2.$$

g) Endlich sei noch der Bildung von Thiammelin und Melanurensäure durch Addition von Sulfocyansäure und Kohlendioxyd zu Dicyandiamid gedacht. Beide Reactionen lassen sich sehr gut mit der Cyanidnatur des Dicyandiamids in Einklang bringen und namentlich die Synthese der Melanurensäure lässt sich fast gar nicht aus der Baumann'schen und Klason'schen Formel des Dicyandiamids erklären.

In Berücksichtigung aller hier zusammengetragenen Momente ist es wohl zulässig, das Dicyandiamid nach Vorgang Bamberger's und Rathke's als ein Cyanguanidin CN.NH.CNH.NH_2 aufzufassen.

2. Amidodicyansäure oder Carbamincyamid, $C_2H_3N_3O$.

Von der Imidformel des Dicyandiamids ausgehend, wird die Amidodicyansäure als ein Derivat desselben betrachtet, in welchem ein Imid durch Sauerstoff vertreten ist:

$$NH:C\left\langle\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\right\rangle C:NH; \quad CO\left\langle\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\right\rangle C:NH.$$

Gegen die Richtigkeit dieser Formel lässt sich ebenfalls Vieles geltend machen.

[1] Berl. Ber., Bd. 16, S. 1464.

Beim Dicyandiamid wurde bereits unter *c)* die Bildung der Amidodicyansäure durch Kochen von Dicyandiamid mit Barytwasser besprochen; ist Dicyandiamid ein Cyanguanidin, so muss die Amidodicyansäure darnach folgerichtig ein Cyanharnstoff sein.

Auch die zweite Bildungsweise der gedachten Verbindung (Addition von Cyansäure und Cyanamid) lässt sich mit dieser Auffassung sehr gut vereinbaren, sie verläuft geradeso wie die Bildung von Harnstoff aus Cyansäure und Ammoniak:

$$CO:NH + NH_2.H = NH_2.CO.NH_2;$$
$$CO:NH + NH_2.(CN) = NH_2.CO.NH(CN).$$

Als ein wahres Cyanid ist die Verbindung noch fähig H_2O, H_2S und NH_3 zu addiren, in genau derselben Weise, wie diese Körper vom Dicyandiamid addirt werden. Sie gibt mit wässeriger Schwefelsäure geradeso Biuret (Baumann), wie das Dicyandiamid Guanylharnstoff:

$$(CN)NH.CNH.NH_2 + H_2O = NH_2.CO.NH.CNH.NH_2;$$
$$(CN)NH.CO.NH_2 + H_2O = NH_2.CO.NH.CO.NH_2.$$

Beim Kochen mit Schwefelammonium entsteht aus ihr ebenso Thiobiuret (Wunderlich), wie aus Dicyandiamid Guanylthioharnstoff:

$$(CN)NH.CNH.NH_2 + H_2S = NH_2.CS.NH.CNH.NH_2;$$
$$(CN)NH.CO.NH_2 + H_2S = NH_2.CS.NH.CO.NH_2.$$

Mit Ammoniak addirt sich die Verbindung endlich in derselben Weise zu Guanylharnstoff (Friedreich und Smolka[1]), wie Dicyandiamid zu Guanylguanidin:

$$(CN)NH.CNH.NH_2 + NH_3 = NH_2.CNH.NH.CNH.NH_2;$$
$$(CN)NH.CO.NH_2 + NH_3 = NH_2.CNH.NH.CO.NH_2.$$

Auch Wunderlich[2] sieht in der Hallwachs'schen Formel $CO\left\langle\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\right\rangle C:NH$ nicht den richtigen Ausdruck für das

---

[1] Monatshefte für Chemie, Bd. 10, S. 94.

[2] Berl. Ber., Bd. 19, S. 443 und 453.

chemische Verhalten der Amidodicyansäure; er hält vielmehr die Verbindung für ein Cyanamid, in welchem ein Atom Wasserstoff durch Carbamin $(CO.NH_2)'$ ersetzt ist, also für ein Carbamincyamid $NH_2CO.(N_2CH)$. Er discutirt übrigens in diesem sehr lesenswerthen Aufsatze noch Bedingungen, unter welchen Dicyandiamid und Amidodicyansäure bei Additionsreactionen zu Melaminderivaten mit sechsgliedrigen Ringen zusammentreten können. Vorliegende Studie steht mit Wunderlich's Anschauungen über diese Fragen in Übereinstimmung.

Wer also das Dicyandiamid für ein Cyanguanidin auffasst, ist nach den Bildungsweisen und dem Verhalten der Amidodicyansäure gezwungen, dieselbe für Cyanharnstoff $(CN)NH.CO.NH_2$ anzusehen.

3. Thiocarbamincyamid $C_2H_3N_3S$.

Das Allyl- und Phenylthiocarbaminnatriumcyamid erhält man nach Wunderlich[1] durch Zusatz des betreffenden Senföles zu einer alkoholischen Lösung von Natriumcyanamid. Die Verbindungen addiren Schwefelwasserstoff und Bildung von Dithiobiureten.

Das Wenige, was man über diese Körper weiss — Bildung durch Addition von Senfölen zu Cyanamid, Additionsfähigkeit mit H_2S — ist analog dem Verhalten der Amidodicyansäure; ist diese Verbindung ein Cyanharnstoff, dann muss auch das Thiocarbamincyamid ein Cyanthioharnstoff $(CN)CH.CS.NH_2$ sein.

B. Additionsproducte der Cyanverbindungen.

Da Cyanamid, Cyanguanidin, Cyanharnstoff und Cyanthioharnstoff wahre Cyanverbindungen sind, können sie noch mit Ammoniak, Wasser und Schwefelwasserstoff Additionsproducte geben. Diese Additionsproducte bilden hinsichtlich der Atomlagerung offene Ketten und enthalten so viele Kohlenstoffatome als ihre Muttersubstanzen. Hieher sind zu rechnen: Die Additionsproducte des Cyanamids (Guanidin, Harnstoff Thioharnstoff) und die Biderivate dieser Verbindungen, also: Biguanid, Guanylharnstoff und die Biurete. Die ersteren, bloss ein Kohlenstoffatom

---

[1] L. c.

enthaltenden Verbindungen, nenne ich der Kürze halber „Urete“, die letzteren dagegen „Biurete“.

Von Cyanguanidin, Cyanharnstoff und Cyanthioharnstoff leiten sich aber noch andere Additionsproducte ab; diese drei Cyanide können sich mit Ureten und mit Cyanamid, respective Cyan- und Sulfocyansäure addiren, wodurch offene Ketten mit drei Kohlenstoffatomen entstehen sollten, z. B.:

$$(CN)NH.CNH.NH_2 + CN.NH_2 = NH_2.CNH.NH.CNH.NH.CNH.NH_2,$$

$$(CN)NH.CNH.NH_2 + NH_2.CO.NH_2 = NH_3 + NH_2.CNH.NH.CNH.NH.CO.NH_2 \text{ etc.}$$

Solche offene siebengliedrige Ketten schliessen sich jedoch unter Austritt von Ammoniak zu sechsgliedrigen Ringen, wodurch mit den Cyanurderivaten isomere Verbindungen entstehen, die ich kurz als „Triurete“ bezeichnen werde:

$$NH_2.CO.NH.CO.NH.CO.NH_2 = NH_3 + CO\langle\begin{matrix}NH.CO\\NH.CO\end{matrix}\rangle NH.$$

I. Urete.

Es sind Additionsproducte des Cyanamids mit Ammoniak, Wasser und Schwefelwasserstoff, nämlich: Guanidin, Harnstoff und Thioharnstoff.

Über ihre Constitution braucht nichts weiter gesagt zu werden.

II. Biurete.

Die Biurete sind Additionsproducte von Cyanharnstoff, Cyanthioharnstoff und Cyanguanidin mit H_2O, H_2S und NH_3; sie unterscheiden sich von den entsprechenden Ureten durch die Differenz $C(NH)_2$ oder die gleichwerthige Gruppe $C(NH)X''$ (worin $X'' = O$ oder S) und repräsentiren also in einem gewissen Sinne Homologe der Urete.

Im Folgenden seien sie aufgezählt:

Biuret .... $NH_2.CO.NH.CO.NH_2$,
Thiobiuret.................. $NH_2.CS.NH.CO.NH_2$,
Dithiobiuret .... $NH_2.CS.NH.CS.NH_2$,

Guanylharnstoff .... $NH_2.CNH.NH.CO.NH_2$,
Guanylthioharnstoff .... $NH_2.CNH.NH.CS.NH_2$ und
Biguanid .... $NH_2.CNH.NH.CNH.NH_2$.

Von Dithiobiuret ist zu sagen, dass es als solches nicht erhalten werden konnte; wohl existiren aber Alkylderivate desselben.

Auch über die Constitution dieser Verbindungen ist man nicht in Zweifel.

III. Triurete.

Zu diesen Körpern sind zu rechnen: Melamin, Ammelin, Melanurensäure und Cyanursäure; ferner wahrscheinlich die geschwefelten Abkömmlinge der letzteren drei Verbindungen; diese Thioderivate stehen zum Ammelin, zur Melanurensäure und zur Cyanursäure, wie es scheint, in demselben Verhältnisse, wie die geschwefelten Biurete zum Biuret und zum Guanylharnstoff; sie sind auch in die schwefelfreien Triurete überführbar.

1. Melamin $C_3H_6N_6$.

Nach meiner Auffassung der Constitution des Melamins schien es mir sehr wahrscheinlich, dass diese Verbindung aus Biguanid und Guanidin entstehen müsse. Ich stellte daher folgenden Versuch an:

Wasserfreies Biguanidsulfat wurde mit Guanidincarbonat nach molecularem Verhältnisse innig gemischt und im Paraffinbade etwa eine Stunde auf 170—180° erhitzt. Ohne dass Schmelzung eingetreten wäre, entwich Kohlensäure und Ammoniak; der mit Wasser ausgekochte Rückstand gab nach dem Erkalten des Filtrates einen weissen krystallinischen Körper vom Aussehen des Melamins.

0·1046 *g* Substanz lieferten bei 732·6 *mm* Druck und 16·5° 61·4 cm^3 = 67·02% N; der Körper war also Melamin (Rechnung für dieses 66·67% N).

Der Process verläuft nach der Gleichung:

$$\underbrace{(C_2H_7N_5)_2.H_2SO_4}_{\text{Biguanidsulfat}}+(CH_5N_3)_2.H_2CO_3 = 2C_3H_6N_6+(NH_4)_2SO_4+ +2NH_3+H_2O+CO_2.$$

Aus 1·5 *g* Biguanidsulfat und 0·9 *g* Guanidincarbonat wurden bei quantitativem Arbeiten 0·48 *g* Melamin, das sind 38% der berechneten Ausbeute erhalten. In Gemeinschaft mit Herrn Friedreich[1] haben wir schon früher einmal gefunden, dass Guanidincarbonat beim Erhitzen für sich ebenfalls Melamin gibt; nun sollten aus 0·9 *g* Guanidincarbonat allein 0·42 *g* Melamin entstehen; die gefundene grössere Menge beweist, dass in der That Biguanid und Guanidin auf einander reagirten, zumal wenn man sich erinnert, dass Guanidincarbonat für sich kaum 40% der berechneten Ausbeute an Melamin liefert.

Dass die dargestellte Verbindung wirklich Melamin war, beweist nicht nur der gefundene Stickstoffgehalt, sondern das ganze Aussehen der Substanz, ihr Verhalten gegen Lösungsmittel und die Beschaffenheit des in Nadeln krystallisirenden Chlorhydrates.

Noch sei erwähnt, dass wenn Melam $C_6H_9N_{11}$ mit concentrirtem wässerigen Ammoniak im Rohre einige Stunden auf etwa 180° erhitzt wird, ebenfalls Melamin entsteht; die Besprechung dieser Bildungsweise passt aber nicht in den Rahmen der vorliegenden Arbeit und soll bei anderer Gelegenheit erfolgen.

Wir — Herr Friedreich und ich[2] — haben in einer jüngst publicirten Abhandlung über das Ammelin bereits ausgesprochen, dass wir für das Melamin die Isostructur annehmen; heute sei dies ausführlicher begründet:

Klason stellt für das Dicyandiamid eine Amidformel

$$NH_2.C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup N \diagdown \\ \diagdown N \diagup\!\!\!\diagup\end{matrix}C.NH_2$$

auf; es würde daher eine analoge Constitution mit dem von A. W. Hofmann als einem Amid formulirten Melamin besitzen:

$$NH_2.C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup N.C(NH_2)\diagdown\!\!\!\diagdown \\ \diagdown N:C(NH_2)\diagup\end{matrix}N.$$

Diese analoge Constitution sollte doch ein analoges Verhalten beider Körper zur Folge haben.

---

[1] Monatshefte für Chemie, Bd. 10, S. 94.

[2] Monatshefte für Chemie, Bd. 11, S. 59.

Vom Dicyandiamid sind seine additionellen Reactionen mit Wasserstoff, Wasser, Schwefelwasserstoff und Ammoniak bekannt, bei welchen es Methylamin, Guanylharnstoff, Guanylthioharnstoff und Biguanid bildet.

Ich habe mich nun überzeugt, dass Melamin keiner dieser Additionsreactionen fähig ist. Erhitzt man es mit Wasser, Schwefelammonium oder Ätzammoniak, so erreicht man bei 150 bis 170° gar nichts, über etwa 180° findet totale Zersetzung statt. Beim Kochen mit Alkalien oder Säuren erleidet es allerdings Veränderungen, aber nicht in einer Wasseraufnahme, sondern lediglich in einem Austausche von Imidgruppen gegen Sauerstoff bestehend.

Behandelt man Melamin mit nascirendem Wasserstoff (Zink und Salzsäure) bei gewöhnlicher Temperatur, so findet nichts weiter als Bildung von salzsaurem Melamin statt. Es wurde daher mit Salzsäure und Zink anhaltend erhitzt, um zu sehen, wie es sich bei höherer Temperatur gegen nascirenden Wasserstoff verhält. Nach entsprechender Einwirkung wurde die erkaltete Flüssigkeit mit starkem Alkohol im Überschusse versetzt, wodurch ein weisser Niederschlag herausfiel; derselbe enthielt, nachdem er aus heisser Sodalösung umkrystallisirt ward, 55·23% N und erwies sich auch nach seinem sonstigen Verhalten als Ammelin $C_3H_5N_5O$, welches 55·12% N verlangt.

Aus dem essigsauer gemachten Filtrate von Ammelin wurde das Zink mit Schwefelwasserstoff entfernt; das mit Salzsäure abgedampfte Filtrat vom Schwefelzink wurde mit Kalilauge destillirt und das Destillat in Salzsäure aufgefangen; die vorgeschlagene Salzsäure gab einen festen, nicht zerfliesslichen Abdampfrückstand, welcher beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge und Chloroform keine Carbylaminreaction zeigte. 0·3381 *g* dieses Rückstandes lieferten 0·9071 *g* AgCl, entsprechend 66·37% Cl. Salmiak verlangt 66·36% Cl.

Beim anhaltenden Erhitzen von Melamin mit Salzsäure und Zink und nach darauffolgender Destillation mit Ätzkali wurde demnach kein anderer Effect erzielt, als die Bildung von Ammelin und Ammoniak. Nun ist aber seit geraumer Zeit bekannt, dass Säuren oder Alkalien in dieser Weise auf Melamin einwirken; der nascirende Wasserstoff addirte sich also nicht zum Melamin.

Aus diesen Versuchen muss eine verschiedene Constitution des Dicyandiamids und Melamins gefolgert werden; sie sind nicht beide zu gleicher Zeit Imide, aber auch nicht Amide. Aus den Additionsreactionen des Cyanamids und Dicyandiamids schliessen Bamberger und Rathke ganz richtig, dass beide Cyanide (Cyanammoniak und Cyanguanidin) sind. Das Nichteintreffen dieser Additionsreactionen beim Melamin lässt dieses bestimmt nicht als ein Cyanid erscheinen. Es kann also noch ein Amid oder Imid sein. Um dies zu entscheiden, ist es nöthig, die Bildungsweisen des Melamins ins Auge zu fassen, da sein chemisches Verhalten allein eine Lösung dieser Frage nicht erhoffen lässt. Die Entstehung desselben aus Melam oder Rhodanammonium kann dabei nicht in Betracht kommen, weil der Melambildungsprocess selber erst seiner Erklärung harrt.

Die massgebenden Bildungsweisen des Melamins sind also folgende:

a) Seine Bildung beim Erhitzen von Cyanamid durch Polymerisation (Drechsel);
b) Erhitzen von Guanidinsalzen für sich (Claus, Nencki, Smolka und Friedreich);
c) Erhitzen von Dicyandiamid mit Guanidincarbonat (Smolka und Friedreich);
d) Erhitzen von Biguanidsalzen mit Guanidincarbonat (Smolka und Friedreich);
e) Erhitzen von Cyanurchlorid mit Ammoniak (Cloëz und Cannizzaro, Klason, A. W. Hofmann);
f) Erhitzen von Trithiocyanursäuretrimethylester mit Ammoniak (A. W. Hofmann) und aus normalen Cyanursäureestern mit Ammoniak (Ponomarew u. A.).

Ad *a)* Von alkylirten Cyanamiden ist mit Sicherheit bekannt, dass sie sich in der Hitze zu alkylirten Isomelaminen polymerisiren; nichts liegt näher als die Annahme, auch das gewöhnliche Cyanamid polymerisire sich zu Isomelamin. Es wurde gesagt, beim Erhitzen von Cyanamid sei die Ausbeute an Melamin zu minimal, um als ein Beweis für die Isostructur desselben herangezogen werden zu können. Die Ausbeute ist wirklich sehr gering, allein sie kann nach den Versuchsbedingungen auch nicht

ergiebiger erwartet werden; denn sind einmal 140° erreicht, so steigt die Temperatur mit solcher Rapidität und die Reaction verläuft mit solch einer Heftigkeit, dass das entstandene Melamin in Melam übergehen muss. Die geringen Mengen des erhaltenen Melamins sind nur die Reste, die der Umwandlung in Melam entgingen. Dass dem so ist, geht aus folgendem Versuch hervor: Erhitzt man Cyanamid in einer dünnwandigen Eprouvette bis zum beginnenden Knistern und wirft man dann die Eprouvette in kaltes Wasser, so resultiren zwar noch immer geringe, aber doch bedeutendere Ausbeuten an Melamin, als wenn man auf gewöhnliche Weise verfährt. Die rasche Abkühlung wehrt wenigstens dem in der Nähe der Glaswand befindlichen Melamin die Umwandlung in Melam. Melamin verwandelt sich eben bei etwa 200° leicht in Melam; dies folgt aus den bereits hierüber angestellten Versuchen und wird von mir noch bei späterer Gelegenheit ausführlicher dargethan werden. Die leichte Wandelbarkeit des Melamins in Melam erklärt auch die Schwierigkeit, mit der das erstere beim Schmelzen von Rhodanammonium zu erhalten ist; wenn man die Temperatur noch so sorgfältig regelt, immer entsteht viel Melam und nur wenig Melamin, so dass man sogar früher meinte, in der Rhodanschmelze sei überhaupt kein Melamin, sondern entstehe erst aus dem darin enthaltenen Melam durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure.

Ich glaube somit, dass sich Cyanamid thatsächlich beim Erhitzen zu Melamin polymerisirt, nur hält es schwer, das gebildete Melalamin vor der Umwandlung in Melam zu bewahren. Wenn es sich aber polymerisirt, so ist kein Grund abzusehen, warum dabei nicht auch Isomelamin entstehen sollte, da ja doch alkylirte Cyanamide beim Erhitzen alkylirte Isomelamine geben.

Drechsel[1] fand, dass beim Erhitzen von trockenem Cyanamid zunächst Dicyandiamid entsteht; man kann annehmen, dass dieses ein weiteres Molekül Cyanamid addirt und damit in ähnlicher Weise — jedoch unter gleichzeitiger Schliessung der Atomkette zu einem Ringe — ein Triguanid, d. i. Melamin bildet, wie Cyanamid mit Guanidin Biguanid:

[1] Journal für praktische Chemie, Bd. 13, S. 331.

$$NH_2.CNH.NH_2 + CN.NH_2 = NH_2.CNH.NH.CNH.NH_2;$$

$$(CN)NH.CNH.NH_2 + CN.NH_2 = CNH\left\langle\begin{matrix}NH.CNH\\NH.CNH\end{matrix}\right\rangle NH.$$

Die Bildung von Melamin aus Cyanamid, in dieser Weise betrachtet, bestätigt also die Imidformel des Melamins.

Ad *b)* Dieser Process ist völlig analog der Bildung von Cyanursäure beim Erhitzen von Harnstoff; es ist schwer, den Vorgang anders als durch folgendes Schema zu erklären:

$$CNH\begin{matrix}\diagup NH.H \\ \\ \diagdown NH_2\end{matrix}\quad\begin{matrix}NH_2.CNH.NH.H \\ \\ H.NH-CNH-NH_2\end{matrix} =$$

$$= 3\,NH_3 + CNH\left\langle\begin{matrix}NH.CNH\\NH.CNH\end{matrix}\right\rangle NH.$$

Darnach muss aber das Melamin eine Imidverbindung sein.

Ad *c)* Das Entstehen von Melamin aus Dicyandiamid und Guanidin ist der Bildung von Ammelin aus Dicyandiamid und Harnstoff an die Seite zu stellen. Vom Dicyandiamid wurde — soweit überhaupt möglich — der Nachweis erbracht, dass es Cyanguanidin ist. Ist dem so, dann addirt es Guanidin, d. i. Guanylammoniak gerade so, wie es mit Ammoniak Biguanid bildet, nur schliesst sich jetzt die Atomkette unter gleichzeitigem Ammoniakaustritt zu einem Ringe und es entsteht ein Triguanid, i. e. Melamin:

$$(CN)NH.CNH.NH_2 + NH_3 = NH_2.CNH.NH.CNH.NH_2;$$

$$(CN)NH.CNH.NH_2 + \underset{\text{Guanidin}}{(NH_2.CNH.N).H_2} =$$

$$= [NH_2.CNH.NH.CNH.NH.CNH.NH_2] =$$

$$= NH_3 + CNH\left\langle\begin{matrix}NH.CNH\\NH.CNH\end{matrix}\right\rangle NH.$$

Ad *d)* Ähnlich gibt das Biguanid, welches doch sicher Imidgruppen enthält, und Guanidin, das ein Amidin der Kohlensäure ist, ein Triguanid oder Melamin:

$$NH_2.CNH.NH.CNH.NH_2 + NH_2.CNH.NH_2 =$$

$$= CNH\left\langle\begin{matrix}NH.CNH\\NH.CNH\end{matrix}\right\rangle NH + 2NH_3.$$

Die Bildungsweisen *a)* bis *d)* lassen somit schliessen, dass das Melamin ein Triguanid, also eine Imidverbindung ist.

Ad *e)* und *f)*. Beiden Vorgängen liegt ein gemeinsames Princip zu Grunde, die Vereinigung des Radicals Cyanur

$$N\left\langle\begin{matrix}C:N\\C.N\end{matrix}\right\rangle C-$$

mit drei Amidogruppen:

$$N\left\langle\begin{matrix}CCl:N\\CCl.N\end{matrix}\right\rangle CCl + 3NH_3 = 3HCl + N\left\langle\begin{matrix}C.(NH_2):N\\C.(NH_2).N\end{matrix}\right\rangle C.(NH_2);$$

Melamin, d. i. Cyanuramid

$$N\left\langle\begin{matrix}C(S.CH_3):N\\C(S.CH_3).N\end{matrix}\right\rangle C(S.CH_3) + 3NH_3 =$$

$$= 3CH_3.SH + N\left\langle\begin{matrix}C(NH_2):N\\C(NH_2).N\end{matrix}\right\rangle C(NH_2).$$

An der Constitution des Cyanurchlorids und des Esters sind keine Zweifel zulässig, somit sollte man meinen, das nach diesen Methoden entstandene Melamin wäre normal und mit dem nach *a)* bis *d)* gewonnenen isomer. Nun ist dies aber nicht der Fall, es ist mit dem früheren identisch und die Frage ist jetzt die, ob das Melamin — welches, nach allen diesen verschiedenen Methoden dargestellt, immer dieselben Eigenschaften besitzt — überhaupt ein Amid oder Imid ist.

Die Auffassung des nach *a)* bis *d)* erhaltenen Melamins als Amid stösst auf geradezu unüberwindliche Schwierigkeiten; unschwer lässt es sich hingegen zeigen, dass die in *e)* und *f)* entstehende Verbindung sehr wohl ein Imid sein kann. Man braucht nur Rathke's treffliche Erklärung der Additionsreactionen der Cyanide auf das Cyanurchlorid zu übertragen und sofort wird es verständlich, wie von einer Cyanurverbindung ein Guanidinderivat (Triguanid) deriviren kann.

Rathke[1] sagt, dass wenn sich eine Cyanverbindung mit den Elementen eines solchen Moleküls vereinigt, das unter günstigen Umständen in zwei zweiwerthige Gruppen zerspalten werden kann, z. B. $H_2:O$, $H_2:S$, $NH:H_2$, sich die eine dieser Gruppen an das Kohlenstoffatom, die andere aber an das Stickstoffatom des Cyans anheftet, indem die dreifache Bindung dieser beiden Atome in eine einfache übergeht. So gibt Cyanamid und Ammoniak Guanidin:

$$\begin{matrix} C\equiv N \\ | \\ NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} NH \\ \| \\ H_2 \end{matrix} = C\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ = NH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}.$$

Eine ganz ähnliche Erklärung gestattet auch die Bildung Triguanids aus dem Cyanurchlorid und dem Trithiocyanursäuretrimethylester; zunächst trennen sich die drei Chloratome vom Cyanur und das Ammoniak spaltet sich in die zwei Gruppen NH'' und H_2'', wobei gleichzeitig die doppelte Bindung der Kohlenstoff- und Stickstoffatome im Cyanur aufgehoben wird, so dass jedes Kohlenstoffatom zwei, jedes Stickstoffatom aber eine freie Valenz zur Verfügung bekommt:

$$N\begin{matrix} \diagup C.Cl:N \diagdown \\ \diagdown\!\!\diagdown C.Cl.N \diagup\!\!\diagup \end{matrix} C.Cl \text{ gibt } -N\begin{matrix} \diagup \overset{|}{C}.\overset{|}{N} \diagdown \\ \diagdown \underset{||}{C}.\underset{|}{N} \diagup \end{matrix} C= \text{ und } Cl_2.$$

Das Chlor verbindet sich mit Wasserstoff zu drei Molekülen Chlorwasserstoff. Nun bleibt noch der sechsgliederige Kohlenstickstoffring, ferner drei Imidgruppen und drei Wasserstoffatome aus dem Ammoniak übrig; die sechs Affinitäten der drei Kohlenstoffatome werden von den drei Imidgruppen, die drei Valenzen der Stickstoffatome durch die restirenden drei Wasserstoffatome gesättigt, und das Triguanid (Melamin), welches auf diese Weise zu Stande kommt, besitzt dieselbe Structur wie die nach den Methoden *a)* bis *d)* dargestellte Verbindung.

Es wäre auch ganz gut denkbar, dass im Cyanurchlorid anfänglich wirklich die drei Chloratome durch drei Amidogruppen ersetzt werden, wodurch das normale Melamin (Cyanuramid) entstehen müsste; bei höherer Temperatur übergeht es aber in

[1] Berl. Ber., Bd. 18, S. 3102.

die beständigere Isoverbindung. Thatsächlich wurde ja öfters beobachtet, dass normale Cyanurverbindungen in der Hitze sich in die stabileren Isoverbindungen verwandeln. Ob dem wirklich so ist, ginge allerdings schwer zu erhärten; am Ende ist es auch gleichgiltig, ob das gerade im Entstehen begriffene Melamin Cyanuramid ist oder nicht, wenn man es einmal in Substanz dargestellt hat, ist es ein Körper der Isoreihe.

Die Erklärung der Bildung des Triguanids (Melamins) aus Cyanursäure- und Thiocyanursäureestern lässt sich in der beim Cyanurchlorid angeführten Weise geben.

Anders gestaltet sich die Sachlage, wenn Amine auf Cyanurchlorid oder Ester der normalen Thiocyanursäure zur Einwirkung kommen; hier entstehen die beständigeren normalen Alkylverbindungen des Cyanurs, die sich vom hypothetischen normalen Melamin ableiten und sich von den alkylirten Derivaten des Isomelamins sehr wohl unterscheiden. Sie sind eben zum wesentlichen Unterschiede von ihrer Muttersubstanz, dem normalen Melamin, existenzfähig.

Nach Darlegung dieser Gründe und mit Hinweis auf die Erörterung der Constitution des Ammelins, Ammelids und der Cyanursäure, welche Verbindungen mit dem Melamin eine genetische Reihe bilden, sehe ich in dem Melamin ein Triguanid

$$NH\left\langle\begin{matrix}CNH.NH\\CNH.NH\end{matrix}\right\rangle C.NH.$$

Unter dieser Voraussetzung wird auch die Bildung des Melamins beim Schmelzen von Rhodanammonium erklärlich; das Entstehen eines Cyanuramids aus Rhodanammonium durch die Zwischenstufen von Thioharnstoff und Rhodanguanidin stösst hingegen in seiner Erklärung auf grosse Schwierigkeiten.

Bekanntlich übergeht Rhodanammonium beim Erhitzen auf 160° in den isomeren Thioharnstoff; dieser gibt bei längerem Erhitzen auf 170—180° Rhodanguanidin und thiokohlensaures Ammon:[1]

$$5CS(NH_2)_2 = 2CH_5N_3.CNSH + (NH_4)_2CS_3.$$

[1] Beilstein's Handbuch. 2. Aufl., 1. Bd., S. 1065.

Die Bildung von Guanidin könnte folgend erklärt werden:

Thioharnstoff wird, wie bekannt, von Metalloxyden zu Cyanamid entschwefelt:

$$CS(NH_2)_2 + HgO = HgS + H_2O + CN.NH_2.$$

Beim Schmelzen von Rhodanammonium nascirt Ammoniak und dies führt wohl, da es eine Basis ist, die Entschwefelung des entstandenen Thioharnstoffes in ähnlicher Art wie ein Metalloxyd herbei:

$$CS(NH_2)_2 + NH_3 = CN.NH_2 + NH_4.HS (= NH_3 + H_2S).$$

Das Cyanamid polymerisirt sich in der hohen Temperatur theilweise sofort nach III., 1., *a)* zu Melamin (welches sich dann allmählig in Melam und Ammoniak zersetzt).

Ein anderer Theil des Cyanamids addirt aber Ammoniak, wodurch Guanidin entsteht:

$$CN.NH_2 + NH_3 = HN_2.CN.NH_2.$$

Guanidinsalze geben nun — je nach Art ihrer Säure — zwischen 200—300° Melamin, indem drei Moleküle Guanidin unter Ammoniakentbindung zu einem Triguanid zusammentreten (III., 1., *b)*):

$$3CH_5N_3 = 3NH_3 + C_3H_6N_6.$$

Allerdings wäre es einfacher, anzunehmen, Rhodanammonium gebe direct unter Schwefelwasserstoffverlust Melamin:

$$3CN.S(NH_4) = 3H_2S + (CN.NH_2)_3.$$

Ja, es könnte dies sogar für eine Bestätigung des Amidformel desselben angenommen werden; dabei bliebe jedoch die vorhergehende Bildung von Thioharnstoff und Guanidin in der Rhodanammoniumschmelze ohne Berücksichtigung, und eine solche Annahme könnte daher nie den gefundenen Thatsachen Rechnung tragen.

In noch höherer Temperatur zerfällt das in der Schmelze entstandene Melamin in Melam und Ammoniak und aus Melam bilden sich durch weitere Ammoniakentbindung Melem und endlich Mellon. Ich bin daran, auch diesen Theil des Calcinirungs-

processes des Rhodanammoniums zu studiren und stelle Versuche an, welche die Aufklärung der Constitution der Melamverbindungen zum Zwecke haben. Bis nun fand ich, dass Melam wieder zu Additionsreactionen befähigt ist und schliesse daraus, dass dem Melam nicht die übliche Formel zweier mit einander verbundenen Cyanuramidreste zukommt, sondern dass es wie das Cyanamid und Dicyandiamid eine wahre Cyanverbindung ist. Weitere Versuche sollen entscheiden, ob ich mich mit dieser Annahme nicht im Irrthume befinde.

Neben dem Processe, dessen Resultat die Bildung von Melamin und in letzter Richtung die Bildung von Mellon ist, spielen sich aber in der Rhodanschmelze noch andere Vorgänge ab, die zur Zeit noch völlig unbekannt sind, und welche die Entstehung von Thioprussiamsäuren und vielleicht von noch anderen Körpern zur Folge haben.

2. Ammelin $C_3H_5N_5O$.

Ammelin entsteht ausser aus Melam und Thiammelin aus Chlorcyanurdiamid beim Kochen mit Alkalien und beim Kochen von Diamidocyanursäureestern oder Diamidothiocyanursäureestern mit Salzsäure (Klason); ferner aus Dicyandiamid und Harnstoff oder Urethan und endlich aus Biguanid und Harnstoff oder Urethan (Bamberger, Smolka und Friedreich).

In letzter Zeit habe ich mit Herrn Friedreich[1] ausführlich dargethan, dass dem aus Dicyandiamid und Biguanid dargestellten Ammelin, sowie dem Phenylammelin die Isostructur zukommt. Um Wiederholungen zu vermeiden weise ich auf die citirte Arbeit hin. Hier sei nur noch Folgendes nachgetragen:

Vom Harnstoff ist es bekannt, dass er sich mit Amiden zu substituirten Harnstoffen verbinden kann, so gibt z. B. Harnstoff und Anilin Phenylbharnstoff, respective den in der Hitze beständigeren symmetrischen Diphenylharnstoff.

Ich fasse nun die Einwirkung von Harnstoff auf Dicyandiamid und Biguanid in ähnlichem Sinne auf: Das Biguanid hat zwei Amidogruppen, repräsentirt also gleichsam zwei Amide und kann beide Amidogruppen des Harnstoffes substituiren; das

[1] Monatshefte für Chemie. Bd. 11. S. 50 und 11.

Resultat der Substitution ist Biguanylharnstoff, d. i. Ammelin.

Das Dicyandiamid enthält eine Cyan- und eine Amidogruppe; es addirt daher eine Amidogruppe des Harnstoffes, die andere substituirt es unter Austritt von Ammoniak und es kommt wieder Biguanylharnstoff zu Stande.

Seit längerer Zeit weiss man, dass Carbaminsäureester beim Erhitzen mit Ammoniak im Rohre in Harnstoff und Alkohol zerfallen; so gibt Urethan mit Ammoniak Harnstoff und Äthylalkohol.

$$NH_2.CO.OC_2H_5 + H.NH_2 = C_2H_5.OH + NH_2.CO.NH_2.$$

Später hat E. Bamberger[1] eine Synthese des Guanylharnstoffes aus Urethan und Guanidin, d. i. Guanylammoniak, beschrieben:

$$NH_2.CO.OC_2H_5 + H.NH.CNH.NH_2 = C_2H_5.OH. + \\ + NH_2.CO.NH(CNH.NH_2).$$

Das Verhalten des Ammoniaks und des Guanidins zu Urethan liess mich vermuthen, dass Amide überhaupt auf Urethan (und Carbaminsäureester im Allgemeinen) in gleicher Weise reagiren und damit neben Alkohol substituirte Harnstoffe geben könnten.

Besitzt dieser Satz allgemeinere Giltigkeit, so musste ja auch aus Biguanid, respective Dicyandiamid und Urethan ein substituirter Harnstoff, d. i. Ammelin entstehen.

Um das Zutreffen der Annahme zu prüfen, studirte ich

Die Einwirkung des Urethans auf Amide.

a) Urethan und Anilin.

Beide wurden in äquimolecularem Verhältnisse im Paraffinbade etwa eine halbe Stunde lang auf 180—185° erhitzt; die Schmelze ergab nach dem Lösen in Alkohol und nach erfolgter Concentration der Lösung einen in Nadeln krystallisirenden Körper, jedoch nur in minimaler Ausbeute. Um diese ergiebiger zu gestalten, kam ein Gemenge im Verhältnisse von einem

[1] Berl. Ber., Bd. 20, S. 69.

Molekül Urethan und drei Molekülen Anilin in ein auf 180—185° erhitztes Paraffinbad; nach einstündigem Erhitzen wurde die Schmelze mit Alkohol ausgekocht. Das erkaltete Filtrat schied feine Nadeln aus, die nach entsprechender Reinigung den Schmelzpunkt von 234° zeigten.

0·2284 *g* dieser Substanz gaben bei 733·4 *mm* Druck und 17° 26·8 cm^3 = 13·39% N.

Der symmetrische Diphenylharnstoff $CO(NH.C_6H_5)_2$ schmilzt bei 235° und enthält 13·21% N.

Das ganze Aussehen des Productes und seine Löslichkeitsverhältnisse, der Schmelzpunkt und sein Stickstoffgehalt lassen erkennen, dass bei der Reaction symmetrischer Diphenylharnstoff entstanden war. Wenn man sich erinnert, wie leicht der Phenylharnstoff in der Hitze in Diphenylharnstoff übergeht und zudem erwägt, dass mit einem Überschusse an Anilin gearbeitet wurde, wird man wohl annehmen können, bei diesem Processe bilde sich zuerst, aber als nicht leicht fassbares Product, Phenylharnstoff $CO(NH_2)(NH.C_6H_5)$, der dann weiter in Diphenylharnstoff übergeht:

$$NH_2.CO.OC_2H_5+H.NH.C_6H_5 = C_2H_5.OH+NH_2.CO.NH(C_6H_5).$$

b) Urethan und α-Naphthylamin.

Beide wurden im Verhältnisse gleicher Moleküle gemischt und die Mischung etwa eine Stunde lang im Paraffinbade auf 180—185° erhitzt. Die Schmelze löste sich in kochendem Alkohol nur ungemein schwierig auf; aus der alkoholischen Lösung fielen beim Erkalten sehr kleine, weisse Nädelchen heraus, welche bei 267°, jedoch unter Zersetzung schmolzen.

0·3002 *g* Substanz gaben bei 729·1 *mm* Barometerstand und 16·5° 24·3 cm^3 = 9·20% N.

Die Krystallform, der Schmelzpunkt, die sehr geringe Löslichkeit in Alhohol, sowie der gefundene Stickstoffgehalt beweisen, dass hier der symmetrische Dinaphthylharnstoff $CO(NH.C_{10}H_7)_2$ vorlag, in welchem 8·97% N enthalten sind und von dem es bereits bekannt ist, dass er beim Schmelzen von Harnstoff mit salzsaurem α-Naphthylamin entsteht.

Die Ausbeute ist, wie übrigens auch bei der Darstellung von Diphenylharnstoff aus Urethan, eine unbefriedigende.

Auch hier bildet sichwohl zunächst Naphthylharnstoff, der dann mit dem noch nicht in Action getretenen Amin zu dem Biderivat zusammentritt:

$$NH_2.CO.OC_2H_5+H.NH.C_{10}H_7 = NH_2.CO.NH(C_{10}H_7)+C_2H_5.OH.$$

c) Urethan und Acetamid.

Ich versuchte, beide Körper unter verschiedenen Umständen auf einander einwirken zu lassen: Urethan auf überschüssiges Acetamid und umgekehrt bei Temperaturen von 150° bis zu 200°. Erst bei 180° findet

eine Reaction statt, aber das Reactionsproduct ist Cyanursäure und nicht, wie erwartet wurde, Acetylharnstoff. Ein einziges Mal schieden sich aus der alkoholischen Lösung der bei 180° erhaltenen Schmelze neben Cyanursäure einige Nadeln aus, welche wohl Acetylharnstoff sein konnten.

Da nun weder Urethan noch Acetamid beim Erhitzen für sich unter gewöhnlichem Druck Cyanursäure geben, hingegen wohl Acetylharnstoff in der Hitze in Cyanursäure und Acetamid zerfällt, so musste derselbe folgerichtig bei der Reaction entstanden sein, er zerfällt jedoch sofort in Acetamid und Cyanursäure und diese wurde dann an seiner Stelle gefunden:

$$NH_2.CO.OC_2H_5+H.NH.CO.CH_3 = C_2H_5.OH+NH_2.CO.NH(C_2H_3O);$$

$$3NH_2.CO.NH(C_2H_3O) = 3CH_3.CO.NH_2+C_3H_3N_3O_3.$$

In Anbetracht der Leichtigkeit, mit der Säurederivate des Harnstoffes in Cyansäure, respective Cyanursäure und Säureamide zerfallen, wurde nach den mit Acetamid gemachten Erfahrungen von weiteren Versuchen, bestehend in der Einwirkung von anderen Säureamiden auf Urethan abgesehen.

Im Ganzen sind also fünf Fälle bekannt, bei denen Amide und Urethan Harnstoffe geben:

1. Urethan und Ammoniak geben Harnstoff;
2. Urethan und Guanidin geben Guanylharnstoff;
3. Urethan und Anilin geben Phenylharnstoff;
4. Urethan und α-Naphthylamin gaben Naphthylharnstoff;
5. Urethan und Acetamid geben Acetylharnstoff.

Auf Grund dieser Synthesen kann gesagt werden, dass Urethan auf Amide unter Bildung von substituirten Harnstoffen reagirt. Da sich die Reaction erst in bedeutender Temperatur vollzieht, erhält man dabei zumeist nicht monosubstituirte Harnstoffe, sondern Producte der weiteren Einwirkung von dem entstandenen einfach substituirten Harnstoff und dem verwendeten Amid, oder Zersetzungsproducte an Stelle der substituirten Verbindungen; so gibt z. B. Anilin und Urethan als Endproduct den symmetrischen Diphenylharnstoff, Acetamid und Urethan aber Cyanursäure und Acetamid.

Die vorstehenden Versuche zeigen also, dass sich Urethan mit Amiden in der That zu substituirten Harnstoffen vereinigt; derselbe Vorgang sind nun auch die Ammelinsynthesen aus Urethan und Biguanid, beziehungsweise Dicyandiamid. Im ersteren Falle tritt Alkohol aus und die Substitution erfolgt gerade so, als wenn zwei Moleküle Anilin auf Urethan einwirken würden:

$$NH_2.CNH.NH.CNH.NH_2 + NH_2.CO.OC_2H_5 =$$

$$= C_2H_5.OH + NH_3 + NH \langle \begin{matrix} CO.NH \\ CNH.NH \end{matrix} \rangle CNH.$$

Im zweiten Falle findet ebenfalls Bildung von Alkohol statt, zugleich aber eine Addition der Amidogruppe des Urethans zur Cyangruppe des Dicyandiamids und es entsteht wieder Ammelin:

$$CN.NH.CNH.NH_2 + NH_2.CO.OC_2H_5 =$$

$$= C_2H_5.OH + NH \langle \begin{matrix} CO.NH \\ CNH.NH \end{matrix} \rangle CNH.$$

Sowohl die Urethan-, wie die Harnstoffsynthesen des Ammelins beweisen somit, dass das Ammelin ein substituirter Harnstoff, nämlich Biguanylharnstoff ist, ähnlich wie das aus Guanidin und Harnstoff oder Urethan und das aus Cyanamid und Harnstoff entstehende Dicyandiamidin einen substituirten Harnstoff, nämlich Guanylharnstoff, vorstellt.

Im Übrigen verweise ich auf die Abhandlung „Zur Kenntniss Ammelins“,[1] in welcher auch der hier nicht vollständig gebrachte Literaturnachweis über Ammelin und die zu ihm gehörigen Verbindungen zu finden ist.

Die Synthesen des Ammelins aus Chlorcyanurdiamid und Cyanurestern lassen sich ebenfalls mit der Imidnatur des Ammelins in Einklang bringen, wenn man — wie dies beim Melamin ausgeführt erscheint — annimmt, dass das Ammelin als eine normale Cyanurverbindung im freien Zustande nicht existenzfähig ist. Jedenfalls ist's einfacher und den chemischen Thatsachen entsprechender, diesen Ausweg zu wählen, denn anzunehmen, bei den Synthesen des Ammelins, welche es als einen substituirten Harnstoff erscheinen lassen, entstehe unter den bedenklichsten Atomverschiebungen ein Amid.

3. Melanurensäure oder Ammelid, $C_3H_4N_4O_2$.

Klason fand das sogenannte „Ammelid“ $C_6H_9N_9O_3$ aus einem Gemenge von Ammelin und Melanurensäure bestehend und

[1] Monatshefte für Chemie, Bd. 11, S. 42.

schlug für diese den Namen „Ammelid" vor. Ich kann Klason's Wahrnehmung bestätigen: einigemale glaubte ich der Verbindung $C_6H_9N_9O_3$ begegnet zu sein, immer stellte sie sich jedoch als ein Gemenge von Ammelin und Melanurensäure heraus, das sich durch wiederholtes Auskochen mit Sodalösung trennen liess. Da nun die Melanurensäure keine „Säure" ist, schliesse ich mich dem zweckmässigen Vorschlage Klason's an, auf sie den alten Namen „Ammelid" zu übertragen.

In einer früheren Arbeit[1] haben wir — Herr Friedreich und ich — die Bildung von Ammelid beim längeren Schmelzen von Guanidincarbonat mit einem starken Überschusse von Harnstoff constatirt und haben damals der Vermuthung Raum gegeben, dass sich dabei wohl — wie Baumann bereits lehrte — zunächst Guanylharnstoff (Dicyandiamidin) bilde, welcher dann mit dem überschüssigen Harnstoff zu Ammelid zusammentrete.

Ist dies richtig, so muss Ammelid aus Dicyandiamidin und Harnstoff zu erhalten sein.

Ich habe gleiche Gewichtsmengen von Dicyandiamidinchlorhydrat und Harnstoff eine Stunde lang bei 170—180° geschmolzen. Aus der anfänglich klaren Schmelze schied sich bald ein weisser Körper aus; um das eventuell entstandene Ammelid zu gewinnen wurde derselbe Weg eingeschlagen, den Striegler[2] zur Darstellung der Melanurensäure aus rohem Melam vorgeschrieben: Die Schmelze ward erst mit Wasser ausgekocht, dann in heisser Schwefelsäure gelöst. Aus der erhalteten Lösung scheidet sich ein krystallisirtes Salz aus, gerade wie es bei der Melanurensäure der Fall ist. Der Niederschlag wurde in heissem Ätzammoniak gelöst; aus dieser Lösung fielen beim Erkalten weisse Nadeln vom Aussehen des melanurensauren Ammoniaks. Sie wurden abgesaugt und bei 120° getrocknet; daraufhin verwandelten sie sich unter Verlust von Ammoniak in ein kreideweisses Pulver, das die Eigenschaften des Ammelids zeigte.

0·1618 *g* desselben gaben bei 739·9 *mm* Druck und 14° 60·4 cm^3 = 43·42% N (für Ammelid $C_3H_4N_4O_2$ berechnet 43·75% N).

---

[1] Monatshefte für Chemie, Bd. 10, S. 94.

[2] Journal für praktische Chemie [2], Bd. 33, S. 162—163.

Es wurde also wirklich auf diese Weise Ammelid erhalten, und zwar nach dem Schema:

$$NH_2.CO.NH.CNH.NH_2+NH_2.CO.NH_2 =$$

$$= 2NH_3+CO\langle{NH.CO \atop NH.CNH}\rangle NH.$$

Darnach wäre das Ammelid ein Guanylharnstoffderivat des Harnstoffes so wie das Ammelin ein Harnstoffabkömmling des Biguanids ist; oder man kann die Melanurensäure auch für ein Guanylbiuret ansehen. Mit dieser Auffassung steht auch die Ammelidsynthese Bamberger's aus Dicyandiamid und Kohlendioxyd völlig im Einklange:

$$CN.NH.CNH.NH_2+{CO \atop {\| \atop O}} = CO\langle{NH.CNH \atop NH.CO}\rangle NH,$$

welche zugleich als eine Addition eines in die zwei zweiwerthigen Gruppen CO'' und O'' zerfallenden Moleküls zu einem Cyanide zu betrachten ist.

Ferner deutet das Auftreten von Melanurensäure bei der langsamen Destillation von Harnstoff (Liebig, Wöhler, Drechsel), sowie ihre wenn auch minimale Bildung aus Phosgengas $CO.Cl_2$ und Ammoniak (Bouchardat) ebenfalls darauf hin, dass sie ein Harnstoffderivat ist, dessen Molekül die obbezeichnete Structur besitzt. Ihre Entstehung aus Amidocyanursäure- und Amidothiocyanursäureestern (Klason) wäre wie die Bildung von Ammelin und Melamin aus Cyanurderivaten wieder in der Art zu deuten, dass man annimmt, normale Cyanurderivate des Ammoniaks, Wassers (und Schwefelwasserstoffes) seien im freien Zustande nicht existenzfähig, es bilden sich vielmehr an ihrer Stelle, dort wo man ihr Auftreten erwarten könnte, die beständigeren isomeren Imidverbindungen.

4. Cyanursäure $C_3H_3N_3O_3$.

Ich versuchte eine Synthese der Cyanursäure aus Biuret und Urethan; an Stelle des Urethans hätte auch Harnstoff genommen

werden können; allein beweiskräftig wäre eine solche Synthese aus dem Grunde nicht, weil Cyanursäure schon beim Erhitzen des Biurets und des Harnstoffes für sich auftritt.

Man erhält in der That aus Biuret und Urethan Cyanursäure. Einmal bestimmte ich auch die quantitative Ausbeute: 1·5 *g* Biuret wurden mit überschüssigem Urethan eine halbe Stunde auf 150° erhitzt; es fand Schmelzung und Entwicklung von ammoniakalischen Dämpfen statt. Nach dem Auskochen der Schmelze mit Wasser schied sich aus dem erkalteten Filtrat Cyanursäure aus, die wasserfrei 0·84 *g* wog. Der Rückstand aus dem abgedampften Filtrat enthielt 0·08 *g* in kaltem Alkohol unlösliche Substanz, die eine sehr starke Biuretreaction zeigte, weshalb ich sie für Biuret nehme; nach Abzug desselben erübrigen 1·42 *g* Biuret, welche in Wirklichkeit mit dem Urethan reagirten.

Aus diesen 1·42 *g* Biuret allein sollten nach der Gleichung

$$3\,C_2H_5N_3O_2 = 2\,C_3H_3N_3O_3 + 3\,NH_3 \qquad \text{I)}$$

1·184 *g* Cyanursäure entstehen. Nach der Gleichung

$$C_2H_5N_3O_2 + NH_2.CO.OC_2H_5 = C_3H_3N_3O_3 + C_2H_5.OH + NH_3 \qquad \text{II)}$$

wären hingegen 1·798 *g* Cyanursäure zu erwarten.

Die wirklich erhaltenen 0·84 *g* Cyanursäure stellen also 70·95% der nach Gleichung I) und 47·25% der laut Gleichung II) theoretisch zu erwartenden Menge der Cyanursäure vor; die Ausbeute erreicht also allerdings nicht einmal jenes Quantum, das sich aus, 1·42 *g* Biuret allein bilden sollte.

Nun darf aber nicht vergessen werden, dass die Reaction bei 180° stattfand, also bei einer Temperatur, die nicht den Schmelzpunkt des Biurets erreichte. Aus diesem Grunde ist im vorliegenden Falle eine Bildung der Cyanursäure aus Biuret allein nicht wahrscheinlich.

Ein Irrthum hinsichtlich der Identität dieses Productes mit Cyanursäure ist ausgeschlossen; denn abgesehen davon, dass die Krystalle wasserhältig waren, gaben sie mit Kupfervitriol und Ammoniak den bekannten violettrothen Niederschlag und 0·1565 *g* derselben lieferten bei 728·1 *mm* Druck und 17° 45·4 cm^3 = 32·86% N (Cyanursäure verlangt 32·56% N).

Mir handelte sich's darum, möglichst viele Beweise zu erbringen, dass in der Cyanursäure Carbonylgruppen enthalten sind, welche zugleich gegen die Annahme einer normalen Structur der Cyanursäure sprechen. Sehr wichtig schien mir da der Versuch, ob aus Urethan allein nicht schon Cyanursäure zu erhalten sei; Aussicht auf Erfolg war damit verbunden, denn Pinner stellte ja aus Thiourethan ebenfalls Cyanursäure dar. Das Urethan ist ein Ester der Carbaminsäure, von der meines Wissens noch niemals bezweifelt worden ist, dass in ihrem Molekül eine Carbonylgruppe enthalten wäre.

Früher hatte ich mich schon überzeugt, dass Urethan beim Erhitzen in einem offenen Gefässe keine Cyanursäure gibt; daher konnte ich nur von der gleichzeitigen Anwendung von Druck ein Gelingen des Versuches erwarten.

Und wirklich, wenn Urethan im geschlossenen Rohre eine Stunde lang auf 200° erhitzt wird, so bildet sich Cyanursäure. Der krystallinische Röhreninhalt wurde mit kaltem Wasser abgespült und dann in heissem Wasser gelöst; aus der Lösung fiel beim Erkalten ein weisses krystallinisches Pulver vom Aussehen der Cyanursäure, welches auch mit ammoniakalischer Kupfervitriollösung wie diese reagirte.

0·1259 *g* Substanz gaben bei 732·4 *mm* Barometerstand und 18° 36·2 cm^3 = 32·65% N (für Cyanursäure berechnen sich 32·56%).

Das Urethan reagirt also in der That in der Hitze und unter Druck auf sich selbst wie auf ein Amid und gibt Alkohol und Cyansäure, welche sich aber in der hohen Temperatur zu Cyanursäure polymerisirt:

$$3NH_2.CO.OC_2H_5 = 3\,C_2H_5.OH + (CO.NH)_3.$$

Bei der Erörterung der Frage nach der Constitution der Cyanursäure empfiehlt es sich wieder, die Bildungsweisen der Verbindung einer näheren Betrachtung zu unterziehen. Ich stelle daher diese Bildungsweisen übersichtlich zusammen und will sie in drei Hauptgruppen theilen.

I. Bildung der Cyanursäure aus Tricyanverbindungen, denen die normale Constitution zukommt:

a) Aus Cyanurchlorid (Serullas) oder Cyanurbromid (Merz, Weith) und Wasser.

II. Bildung der Cyanursäure aus Körpern, die entweder Harnstoff oder dessen Derivate sind, oder doch CO- (respective CS-) Gruppen enthalten:

a) Beim Erhitzen von Harnstoff (Wöhler).
b) Beim Erhitzen von Harnsäure (Scheele, Wöhler).
c) Beim Erhitzen von Säureverbindungen des Harnstoffes (de Vry, Pelouze, Wiedemann etc.).
d) In kleiner Menge aus Phosgen und Ammoniak (Bouchabdat).
e) Beim Erhitzen von Xanthogenamid $NH_2.CS.O(C_2H_5)$ (Debus).
f) Formamid $CHO.NH_2$ gibt in alkalischer Lösung mit Brom ein sehr unbeständiges Bromid $CHO.NHBr$, das sich sehr leicht in HBr und Cyansäure zersetzt, welch letztere sich zu Cyanursäure polymerisirt (A. W. Hofmann).[1]
g) Cyanformamid zerfällt beim Erhitzen auf 120° in Blausäure und Cyanursäure (Beketow).[2]

Da das Cyanformamid beim Erhitzen mit Salzsäure Acetamid liefert und beim Erhitzen mit Silberlösung in Cyan, Kohlensäure und Ammoniak zerfällt, kommt ihm wohl die Formel $CN.CO.NH_2$ zu; dann ist es aber sehr einleuchtend, dass es beim Erhitzen in Blausäure und Carbimid, respective Tricarbimid $(CO.NH)_3$ zerfällt:

$$3\,CN.CO.NH_2 = 3\,H.CN + (CO.NH)_3.$$

h) Trigensäure, d. i. Äthylidenbiuret $NH\left\langle\begin{matrix}CO.NH\\CO.NH\end{matrix}\right\rangle CH.CH_3$ gibt bei der Oxydation ebenfalls Cyanursäure (Herzig).
i) Das chlorirte Methylisocyanurat $\left(C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown N.CH_2Cl\end{matrix}\right)_3$ liefert mit Wasser die gewöhnliche Cyanursäure (A. W. Hofmann).

---

[1] Berl. Ber., Bd. 15, S. 752 und 753.
[2] Beilstein's Handbuch, 2. Aufl., I. Bd., S. 982.

k) Allophansäureester $NH_2.CO.NH.CO.OR'$ zerfallen bei der Destillation in Alkohol und Cyan-, respective Cyanursäure (A. W. **Hofmann**).

l) Thiourethan $NH_2CO.S(C_2H_5)$ zerfällt beim Erhitzen unter Druck glatt in Merkaptan und Cyanursäure (**Pinner**).

m) Ebenso verhält sich Urethan, Alkohol und Cyanursäure liefernd (**Smolka**).

n) Durch Polymerisation der Cyansäure (**Klason**).

III. Bildung der Cyanursäure aus Verbindungen, über deren Constitution nichts bekannt ist, oder über die zur Zeit noch getheilte Ansichten bestehen:

a) Bei der Einwirkung von Säuren auf Melamin, Ammelin, Ammelid und die entsprechenden Thioverbindungen, ferner auf Melam, Mellonwasserstoffsäure, Pseudoschwefelcyan und Thioprussiamsäuren.

Ich zähle die Bildung der Cyanursäure aus Melaminderivaten nicht als Beweis für die Isostructur der Säure, obzwar ich diese Derivate für Isoverbindungen anschaue.

b) Bei der Oxydation von Guanamiden mit Salpetersäure (**Nencki**, **Bandrowski**);

c) durch Erwärmen von Cyamelid mit concentrirter Schwefelsäure (**Weltzien**).

Beweisend für die Imidnatur der Cyanursäure sind die Synthesen II., *a)* bis *n)*; in Widerspruch damit steht die **Bildungsweise** I., *a)*.

Aber auch dieser Widerspruch gestattet eine **Aufklärung**, wenn man annimmt, das Wasser wirke auf das Cyanurchlorid und -Bromid wie auf ein wahres Cyanid, indem es in die zwei zweiwerthigen Gruppen O'' und H_2'' zerfällt, von welch letzterer Gruppe je ein Wasserstoffatom zur Bildung von Halogenwasserstoff verbraucht wird:

$$C.Cl\left\langle\begin{matrix} N:C.Cl \\ N.C.Cl \end{matrix}\right\rangle N + 3\begin{matrix} H\;\;H \\ \diagdown\!\diagup \\ O \end{matrix} = HCl + CO\left\langle\begin{matrix} NH.CO \\ NH.CO \end{matrix}\right\rangle NH.$$

Ich halte somit auch die Cyanursäure für eine **Imid-** oder Isoverbindung und sehe sie für ein **Triuret** an, welches aus drei

Molekülen Harnstoff unter Austritt von Ammoniak geradeso entsteht, wie das Biuret aus zwei Molekülen Harnstoff.

Die Bildung von Cyanursäure beim Schmelzen von Harnstoff lässt sich nur unter Zugrundelegung der obigen Formel ungezwungen erklären. Zunächst entsteht dabei Biuret:

$$NH_2.CO.NH_2 + NH_2.CO.NH_2 = NH_3 + NH_2CO.NH.CO.NH_2.$$

Dieses sollte nun mit einem weiteren Molekül Harnstoff zu dem eigentlichen Triuret mit offener Atomkette zusammentreten, indessen findet aber eine neuerliche Ammoniakentbindung und Schliessung der Kette zu Tricarbimid statt:

$$NH_2\ CO.NH.CO.NH.CO\ NH_2 = NH_3 + (CO.NH)_3.$$

So wird es auch verständlich, warum man den Harnstoff behufs Darstellung von Cyanursäure bei allmählig gesteigerter Temperatur erhitzen muss; offenbar soll dadurch eine langsame Biuretbildung bezweckt werden, so dass in der Schmelze noch genug unveränderter Harnstoff bleibt, der zu seiner Verbindung mit dem entstandenen Biuret hinreichend Zeit findet.

Bekanntlich wird auch, und gerade bei allmählig gesteigerter Temperatur, in der Harnstoffschmelze Melanurensäure gebildet. Die Erklärung hiefür könnte in der Weise gegeben werden, dass man annimmt, ein kleiner Theil des Harnstoffes übergehe unter dem Einflusse des nascirenden Ammoniaks in Guanidin und dieses vereinige sich dann mit dem in der Schmelze bereits vorhandenen Biuret zu Guanylbiuret, d. i. Melanurensäure:

$$NH_2.CO.NH.CO.NH_2 + NH_2.CNH.NH_2 =$$

$$= 2NH_3 + CO\left\langle\begin{matrix} NH.CO \\ NH.CNH \end{matrix}\right\rangle NH.$$

Schliesslich sei noch erwähnt, dass es mir nicht gelungen ist, nach der Methode von Baumann-Udránszky ein Benzoylderivat der Cyanursäure darzustellen. Dies bestärkt mich in der Ansicht, dass die Cyanursäure keine Hydroxylverbindung, sondern vielmehr ein Imidkörper ist.

In knapper Wiederholung des vorstehend Ausgeführten fasse ich **Melamin, Ammelin, Ammelid** und **Cyanursäure** als Substitutionsproducte des Guanidins, beziehungsweise Harnstoffes auf, oder dementsprechend als Additions- und zugleich Substitutionsproducte des Dicyandiamids und der Amidodicyansäure; diese Auffassung steht mit unseren Begriffen von der Natur des Guanylguanidins und des Guanylharnstoffes in vollem Einklange, welche beide ebenfalls Substitutionsproducte des Guanidins, respective des Harnstoffes — oder Additionsproducte des Cyanamids sind; nur tritt bei Bildung der Melaminderivate die Complication ein, dass sich die siebengliederige Atomkette $NH_2.CX.NH.CX.NH.CX.NH_2$ unter Austritt von Ammoniak zu einem sechsgliedrigen Ringe $CX\left\langle\begin{matrix} NH.CX \\ NH.CX \end{matrix}\right\rangle NH$ schliesst, in welchem unter X Sauerstoffatome oder Imidgruppen zu denken sind.

Namentlich Rathke's Synthese des Thiammelins aus Dicyandiamid und Rhodanwasserstoff lässt mich vermuthen, dass auch die Thioderivate des Ammelins, Ammelids und der Cyanursäure Imidverbindungen sind.

Von der Rhodanwasserstoffsäure wird zwar so ziemlich allgemein angenommen, sie wäre ein Cyanid CN.SH; indessen muss zugegeben werden, dass sie auch Reactionen zeigt, die auf die Imidnatur derselben hinweisen; namentlich ihre Bildung aus Schwefelkohlenstoff und Ammoniak deutet darauf hin:

$$CS.S + NH.H_2 = CS.NH_2 + H_2S.$$

Daher ist's nicht unmöglich, dass die Rhodanwasserstoffsäure auf Dicyandiamid wie ein Imid reagirt und so ein Thiammelin erzeugt, welches sich vom Ammelin in nichts unterscheidet, als in dem Ersatz eines Sauerstoffatomes durch ein Schwefelatom.

Die Bildung von Thiammelin aus Dicyandiamid und Schwefelkohlenstoff (Rathke) spricht ebenfalls mehr für seine Imid-, als für die Amidnatur; endlich gestattet noch die leichte Überführbarkeit des Thiammelins in Melamin, Ammelin und Cyanursäure den Schluss, dass ihm eine analoge Constitution wie diesen Körpern zukommt.

So möchte ich denn auch das Thiammelin und die Thiosubstitutionsproducte der Melanuren- und Cyanursäure für Imidverbindungen hinstellen. Ich hebe jedoch ausdrücklich hervor, dass durch weiteres Studium dieser Thioderivate erst festzustellen kommt, ob diese Meinung nicht eine irrige ist.

Im Allgemeinen entstehen also durch Addition von Ammoniak, Wasser und Schwefelwasserstoff zu Cyanverbindungen (Cyanamid, Cyanguanidin, Cyanharnstoff und Cyanthioharnstoff): Harnstoff, Thioharnstoff oder Guanidin, respective Biguanid, Guanylharnstoff, Biuret oder geschwefelte Derivate der beiden letzteren; es kommen also Urete und Biurete auf diese Weise zu Stande. Der leichteren Übersicht wegen habe ich diese Synthesen in der Tabelle I zusammengefasst.

Cyanamid addirt sich mit Cyanamid, Cyansäure und Sulfocyansäure zu Cyanderivaten des Guanidins, Harnstoffes und Thioharnstoffes (Tabelle II).

Biurete entstehen ferner durch Addition von Ureten mit Cyanamid, Cyansäure und Sulfocyansäure oder unter Austritt von einem Molekül Ammoniak durch Vereinigung von Ureten mit Ureten; diese Synthesen finden sich in der Tabelle III zusammengestellt.

Cyanguanidin, Cyanharnstoff und Cyanthioharnstoff addiren sich mit Cyanamid, Cyansäure und Sulfocyansäure ohneweiters, mit Ureten jedoch unter Austritt von einem Molekül Ammoniak zu Triureten; dieselben Triurete entstehen aus Biureten und Cyanamid, Cyansäure und Sulfocyansäure unter Entbindung von einem Molekül Ammoniak und durch Vereinigung von Ureten mit Biureten unter Austritt von zwei Molekülen Ammoniak. Der Analogie mit den Biureten wegen und auf Grund des beim Thiammelin Gesagten sind in die Tabelle IV, welche diese Synthesen übersichtlich zeigt, auch die Thioderivate des Ammelins, Ammelids und der Cyanursäure aufgenommen.

Tabelle I.

Synthesen von Ureten und Biureten.

Die Addition von	mit $CN.NH_2$ Cyanamid	mit $CN.NH.CNH.NH_2$ Dicyandiamid	mit $CN.NH.CO.NH_2$ Amidodicyansäure	mit $CN.NH.CS.NH_2$ Thiocarbamincyamid
	gibt			
NH_3	$NH_2.CNH.NH_2$ Guanidin	$NH_2.CNH.NH.CNH.NH_2$ Biguanid	$NH_2.CNH.NH.CO.NH_2$ Dicyandiamidin	$NH_2.CNH.NH.CS.NH_2$ Thiodicyandiamidin
H_2O	$NH_2.CO.NH_2$ Harnstoff	$NH_2.CO.NH.CNH.NH_2$ Dicyandiamidin	$NH_2.CO.NH.CO.NH_2$ Biuret	$NH_2.CO.NH.CS.NH_2$ Thiobiuret
H_2S	$NH_2.CS.NH_2$ Thioharnstoff	$NH_2.CS.NH.CNH.NH_2$ Thiodicyandiamidin	$NH_2CS.NH.CO.NH_2$ Thiobiuret	$NH_2.CS.NH.CS.NH_2$ Dithiobiuret

Tabelle II.

Synthesen von cyanirten Ureten.

Die Addition von	zu $CN.NH_2$ Cyanamid gibt
$CN.NH_2$ Cyanamid	$CN.NH.CNH.NH_2$ Dicyandiamid
$CO.NH$ Cyansäure	$CN.NH.CO.NH_2$ Amidodicyansäure
$CS.NH$ Sulfocyansäure	$CN.NH.CS.NH_2$ Thiocarbamincyamid

Tabelle III.

Synthesen von Biureten.

Durch Vereinigung von	mit $NH_2.CNH.NH_2$ Guanidin	mit $NH_2.CO.NH_2$ Harnstoff	mit $NH_2.CS.NH_2$ Thioharnstoff
	entsteht		
Cyanamid oder Guanidin	$NH_2.CNH.NH.CNH.NH_2$ Biguanid	$NH_2.CNH.NH.CO.NH_2$ Dicyandiamidin	$NH_2.CNH.NH.CS.NH_2$ Thiodicyandiamidin
Cyansäure oder Harnstoff	$NH_2.CO.NH.CNH.NH_2$ Dicyandiamidin	$NH_2.CO.NH.CO.NH_2$ Biuret	$NH_2.CO.NH.CS.NH_2$ Thiobiuret
Sulfocyansäure oder Thioharnstoff	$NH_2.CS.NH.CNH.NH_2$ Thiodicyandiamidin	$NH_2.CS.NH.CO.NH_2$ Thiobiuret	$NH_2.CS.NH.CS.NH_2$ Dithiobiuret

Durch Verein… von		
	$NH_2.CS.NH.CS.NH_2$ Thiobiuret	$NH_2.CS.NH.CS.NH_2$ Dithiobiuret
Cyanami… oder Guanidi…	NH . CS CNH NH NH . CO Thiammelid	NH . CS CNH NH NH . CS Dithioammelid
Cyansäu… oder Harnsto…	NH . CS CO NH NH . CO Thiocyanursäure	NH . CS CO NH NH . CS Dithiocyanursäure
Sulfocyan… oder Thioharn…	NH . CO CS NH NH . CO Dithiocyanursäure	NH . CS CS NH NH . CS Trithiocyanursäure

Tabelle III.

Synthesen von Biureten.

Durch Vereinigung von	mit		
	$NH_2.CNH.NH_2$ Guanidin	$NH_2.CO.NH_2$ Harnstoff	$NH_2.CS.NH_2$ Thioharnstoff
	entsteht		
Cyanamid oder Guanidin	$NH_2.CNH.NH.CNH.NH_2$ Biguanid	$NH_2.CNH.NH.CO.NH_2$ Dicyandiamidin	NH_2 $CNH.NH.CS.NH_2$ Thiodicyandiamidin
Cyansäure oder Harnstoff	$NH_2.CO.NH$ $CNH.NH_2$ Dicyandiamidin	$NH_2.CO.NH.CO.NH_2$ Biuret	$NH_2.CO.NH.CS.NH_2$ Thiobiuret
Sulfocyansäure oder Thioharnstoff	$NH_2.CS.NH.CNH.NH_2$ Thiodicyandiamidin	$NH_2.CS.NH.CO.NH_2$ Thiobiuret	$NH_2.CS.NH.CS.NH_2$ Dithiobiuret

Tabelle

Synthesen der

Durch Vereinigung von	$CN.NH.CNH.NH_2$ Dicyandiamid oder $NH_2.CNH.NH.CNH.NH_2$ Biguanid	$CN.NH.CO.NH_2$ Amidodicyansäure oder $NH_2.CNH.NH.CO.NH_2$ Dicyandiamidin	CN.NH.CS.NH Thiocarbamincya oder NH_2.CNH.NH.CS. Thiodicyandiami
			e r
Cyanamid oder Guanidin	NH.CNH CNH NH NH.CNH Melamin	NH . CO CNH NH NH . CNH Ammelin	NH . CS CNH I NH . CNH Thiammelin
Cyansäure oder Harnstoff	NH . CNH CO NH NH. CNH Ammelin	NH . CNH CO NH NH . CO Ammelid	NH . CS CO I NH . CNH Thiammelid
Sulfocyansäure oder Thioharnstoff	NH.CNH CS NH NH . CNH Thiammelin	NH . CNH CS NH NH . CO Thiammelid	NH . CS CS NH . CNH Dithioammeli

Alle diese übersichtlich zusammengestellten Synthesen sind der Theorie nach möglich, wenn den Ureten, Biureten und Triureten und den Dicyandiamidderivaten die oben besprochene Structur zugeschrieben wird. Viele dieser Synthesen sind auch wirklich ausgeführt; andere sind aus dem Grunde praktisch nicht durchführbar, weil die entstehenden Producte (z. B. Dithiobiuret, Trithiocyanursäure, da die wirklich dargestellte möglicher Weise eine normale Cyanurverbindung ist, etc.), wie es scheint nicht existenzfähig sind, oder weil bei der nöthigen hohen Bildungstemperatur eine tiefer greifende Reaction verläuft. So gelingt es z. B. nicht, durch Erhitzen von Guanidincarbonat Biguanid zu erhalten; denn wie die Reaction beginnt, so ist die Temperatur bereits so hoch, dass sich an Stelle von Biguanid Melamin und sogar Melam bildet. Noch andere der angeführten Synthesen sind aber ohne Zweifel möglich; so aller Wahrscheinlichkeit nach jene, welche in der Einwirkung von Ureten auf Biurete bestehen.

Von besonderem Interesse sind die in den Tabellen vorhergesagten Darstellungsweisen der geschwefelten Triuretderivate, von denen bis nun eine einzige (Rathke's Synthese des Thiammelins aus Dicyandiamid und Rhodanwasserstoff) bekannt ist; sie werden zeigen, ob diese Thioderivate wirklich Imide sind; vielleicht ergeben sie auch neue Körper, die mit den bis nun bekannten — wenn diesen eine normale Structur zukommt — isomer sind.

Da ein genetischer Zusammenhang zwischen Ureten, Biureten und Triureten nicht zu verkennen ist, würde sich's wohl empfehlen, dies in einer entsprechenden consequent durchgeführten Nomenclatur dieser Verbindungen zum Ausdrucke zu bringen.

Mir scheint es da am einfachsten, die verschiedenen durch Eintritt von Schwefel oder Imid vom Harnstoff, Biuret und der Cyanursäure sich ableitenden Abkömmlinge als Thioderivate und imidirte Verbindungen jener drei Körper zu bezeichnen. Da aber alle diese Urete wieder nichts Anderes als Amide des einfachen oder mehrfachen Kohlensäuremoleküls sind und imidirte Säureamide Amidine genannt werden, so ist ein einfacher Ausweg gefunden, wenn man Guanidin, Biguanid und Melamin thatsächlich mit den Namen Amidine, Di- und Triamidine der Urete bezeichnet. Die nachfolgende Tabelle enthält die hieher

gehörigen Verbindungen mit ihren alten und darunter mit den neu vorgeschlagenen Namen, sofern diese überhaupt neu sind.

I. Urete.

Harnstoff	Thioharnstoff	Guanidin
$/NH_2$	$/NH_2$	$/NH_2$
CO	CS	CNH
$\backslash NH_2$	$\backslash NH_2$	$\backslash NH_2$
Carbamid	Thiocarbamid	Carbamidin

II. Biurete.

Biuret	Thiobiuret	Dithiobiuret	Dicyandiamidin	Biguanid
$/NH_2$	$/NH_2$	$/NH_2$	$/NH_2$	$/NH_2$
CO	CS	CS	CNH	CNH
>NH	>NH	>NH	>NH	>NH
CO	CO	CS	CO	CNH
$\backslash NH_2$	$\backslash NH_2$	$\backslash NH_2$	$\backslash NH_2$	$\backslash NH_2$
Biuret	Thiobiuret	Dithiobiuret	Biuretamidin	Biuretdiamidin oder Biguanid.

III. Triurete.

Cyanursäure	Thiocyanursäure	Dithiocyanursäure	Trithiocyanursäure
/NH . CO\	/NH.CS\	/NH.CS\	/NH.CS\
CO >NH	CO >NH	CO >NH	CS >NH
\NH . CO/	\NH . CO/	\NH . CS/	\NH.CS/
Triuret	Thiotriuret	Dithiotriuret	Trithiotriuret

Ammelid	Thiammelid	Dithioammelid
/NH.CNH\	/NH.CNH\	/NH.CHN\
CO >NH	CO >NH	CS >NH
\NH.CO/	\NH.CS/	\NH.CS/
Triuretamidin	Thiotriuretamidin	Dithiotriuretamidin

Ammelin	Thiammelin
/NH.CNH\	/NH.CNH\
CO >NH	CS >NH
\NH.CNH/	\NH.CNH/
Triuretdiamidin	Thiotriuret-Diamidin

Melamin

```
  NH.CNH
 /      \
CNH      >NH
 \      /
  NH.CNH
```

Triurettriamidin
oder Triguanid.

In dieser Tabelle ist keine Rücksicht auf die Existenzfähigkeit der Verbindungen im freien Zustande genommen; in Bezug auf die Thioderivate der Triurete ist zu bemerken, dass weitere Untersuchungen darthun müssen, ob sie mit den bereits dargestellten Körpern von gleichen Formeln identisch oder isomer sind.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCIX. Band. VI. Heft.

ABTHEILUNG II. b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

XIII. SITZUNG VOM 6. JUNI 1890.

Der Secretär legt das erschienene Heft I—III (Jänner bis März 1890) des 99. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte, ferner das Heft IV (April 1890) des XI. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. L. Boltzmann in Graz übersendet zwei Abhandlungen.

1. „Ein Beitrag zur Constitution der Niveaulinien", von Dr. Paul Czermak, Privatdocent an der k. k. Universität in Graz.
2. „Der freie Fall, berechnet aus dem Gravitationsgesetze", von Dr. Alois Walter.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. Adolf Weiss in Prag übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: „Weitere Untersuchungen über die Zahlen- und Grössenverhältnisse der Spaltöffnungen mit Einschluss der eigentlichen Spalte derselben".

Das c. M. Herr Prof. Rich. Maly übersendet eine Abhandlung: „Über das Orceïn", von Karl Zulkowski, Prof. an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag und Karl Peters, Assistenten daselbst.

Herr Prof. Dr. G. Haberlandt in Graz übersendet eine Arbeit, betitelt: „Zur Kenntniss der Conjugation bei *Spirogyra*".

Herr Prof. Dr. A. Adamkiewicz in Krakau übersendet eine Mittheilung: „Über die Giftigkeit der bösartigen Geschwülste (Krebse)".

Von Herrn Dr. Geiza Bukowski ist ein vorläufiger Reisebericht aus Kleinasien, ddo. Bulatly, 8. Mai 1890 eingelangt.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Die Projectionen des Pentagon-Dodekaëders“, von Herrn Julius Mandl, k. u. k. Genie-Oberlieutenant in Jaroslau.
2. „Bericht über die Gravitation, sowie auch über die wahre Lage und Bewegung der Erde“, von Herrn Ludwig Horkaý in Josefstadt (Böhmen).

Ferner legt der Secretär ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität von einem Anonymus vor, welches angeblich eine Mittheilung über eine pflanzenphysiologische Frage enthält und das Motto trägt: „*Evidentiae sunt*“.

Das w. M. Herr Prof. J. Wiesner gibt im Anschlusse an seine „Untersuchungen über die Organisation der vegetabilischen Zellhaut“ (Sitzber. 1886) ein vorläufiges Resumé über seine „Studien, betreffend die Elementargebilde der Pflanzenzelle“.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. A. Winckler überreicht eine für die Sitzungsberichte bestimmte Abhandlung: „Über den Multiplicator der Differentialgleichungen erster Ordnung“. I.

Selbständige Werke, oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Caruel Theodoro, Filippo Parlatore. Flora Italiana. (Fortsetzung). Vol. VI—IX. Firenze, 1884—1890; 8°.

Darapsky L., Las Aguas Minerales de Chile. (Preisschrift). Valparaiso, 1890, 8°.

Miller-Hauenfels A. v., Der mühelose Segelflug der Vögel und die segelnde Luftschifffahrt als Endziel hundertjährigen Strebens. Wien, 1890; 8°.

XIV. SITZUNG VOM 12. JUNI 1890.

Frau Melanie von Zepharovich, Witwe des am 24. Februar d. J. zu Prag verstorbenen k. k. Hofrathes und Universitätsprofessors Dr. Victor Leopold Ritter von Zepharovich, wirklichen Mitgliedes der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften, hat an das Präsidium der kaiserlichen Akademie folgendes Schreiben gerichtet:

Prag am 11. Juni 1890.

Hohes Präsidium!

Mein verstorbener Gatte, Victor Ritter von Zepharovich, Professor der Mineralogie an der deutschen Universität in Prag, hatte den Wunsch, der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien den Betrag von 20.000 fl. für eine Stiftung zur Förderung wissenschaftlicher Forschungen auf mineralogisch-krystallographischem Gebiete zu übergeben.

Da er durch ein unvorhergesehen rasches Ende an der Ausführung dieses Wunsches verhindert wurde, sehe ich mich nach getroffenem Übereinkommen mit seinen Erben Herrn Max Ritter von Zepharovich und Herrn Oberlandesgerichtsrath Dr. August Ritter von Zepharovich veranlasst, diesen Gedanken aufzunehmen, und jene Stiftung in seinem Sinne zu errichten.

Zunächst beehre ich mich daher, die ergebene Anfrage zu stellen, ob die kaiserliche Akademie der Wissenschaften geneigt sei die bezeichnete Stiftung in Verwaltung zu nehmen.

Im Falle der Annahme würde ich die Verwendung des Ertrages der Stiftung, ob dasselbe alljährlich oder unter Um-

ständen cumulirt, zu Stipendien, Subventionen, ausgeschriebenen oder frei zu verleihenden Preisen benützt werde, dem freien Ermessen der Akademie anheim geben, und nur folgende Bedingungen stellen:

1. Dass die Stiftung den Namen meines Gatten trage,

2. dass alljährlich auf Grund des Gutachtens einer Commission von mindestens drei dem Fache angehörenden oder demselben zunächst stehenden Mitgliedern der Akademie, in der mathematisch-naturwissenschaftlichen Classe Beschluss gefasst werde über die Verwendung des Zinsenerträgnisses im Sinne der Stiftung und dieser Beschluss in der jährlichen feierlichen Sitzung der Akademie zur Veröffentlichung gelange.

Das w. M. Herr Prof. J. Wiesner übergibt im Anschlusse an das in der Sitzung vom 6. Juni 1890 vorgetragene Resumé eine für die Sitzungsberichte bestimmte: „Vorläufige Mittheilung über die Elementargebilde der Pflanzenzelle“.

Von Herrn Dr. Gejza Bukowski ist ein zweiter Reisebericht aus Kleinasien, ddo. Denizlü, 1. Juni 1890 eingelangt.

Der Vorsitzende, Herr Hofrath Professor J. Stefan überreicht eine für die Sitzungsberichte bestimmte Abhandlung: „Über die Theorie der oscillatorischen Entladung.“

Ein neues wasserfreies Goldchloridkalium

von

Alexander Lainer.

Aus dem Laboratorium der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reproductions-Verfahren in Wien.

Von den verschiedenen Goldsalzen werden hauptsächlich das Goldchlorid $AuCl_3$, respective Chlorwasserstoffgoldchlorid $AuCl_3 \cdot HCl + aq.$, das Goldchloridnatrium $AuCl_3 \cdot NaCl + 2H_2O$ und das Goldchloridkalium $AuCl_3 \cdot KCl + 2H_2O$ in der Technik zur Verwendung gebracht.

Die Analyse mehrerer Handelssorten genannter Salze ergab keine Übereinstimmung des Goldgehaltes mit dem Goldgehalte der chemisch reinen Verbindungen,[1] selbst gleichnamige Verbindungen zeigten divergirende Goldmengen.

Von den oben genannten Verbindungen ist es nur das Goldchloridnatrium, welches durch Luftbeständigkeit ausgezeichnet ist; aber besonders dieses Salz wird mit einem variirenden und bedeutenden Überschuss an Natriumchlorid hergestellt und enthielt eine Handelssorte nur 17·73%, die andere 20·55% Gold,[2] während das chemisch reine Goldchloridnatrium 49·43% Gold enthält.

Als ein Hauptübelstand muss ferner das Vorhandensein von freier, anhaftender Salzsäure bezeichnet werden, wodurch die Angabe von Goldbadrecepten für den photographischen Tonungsprocess mehr weniger illusorisch wird.

---

[1] A. Lainer, die photographischen Goldsalze. Dingler's polytech. Journal, Bd. 271, Nr. 1.

[2] Das pharmaceutische Präparat enthält auf 65 Th. Gold 100 Th. Kochsalz.

Bei dem Studium und der Darstellung verschiedener Goldsalze fand ich ein neues Goldchloridkalium, welches sich leicht chemisch rein, also frei von anhaftender Salzsäure, in schönen, unveränderlichen, wasserfreien Krystallen herstellen lässt, und daher bei hohem Goldgehalte für technische Verwendungen sehr geeignet erscheint.

Das gewöhnliche Goldchloridkalium $AuCl_3 \cdot KCl + 2H_2O$ mit einem Goldgehalte von 47·52%, 8·71% Wasser und 18·06% Kaliumchlorid verwittert schnell zu einem schwefelgelben Pulver.[1]

Topsöe[2] beschreibt eine wasserärmere Verbindung: $2(AuCl_3 \cdot KCl) + H_2O$, welche beim Verdunsten der stark salzsauren Lösung in kleinen, hellgelben, sechsseitigen, monoklinen Nadeln krystallisirt. Nach Topsöe ist dieses Salz luftbeständig. Es verliert bei 100° Cels. alles Krystallwasser, 1·024 *g* verloren beim Erhitzen bis zu 100° Cels. 0·0235 *g* = 2·3% H_2O. Dieses Salz enthält 50·98% Gold und 19·29% Kaliumchlorid:

	berechnet	Topsöe
2 Au	50·84	50·98
2 KCl	19·27	19·29
6 Cl	27·56	—
H_2O	2·33	2·30

Das wasserfreie Goldchloridkalium $AuCl_3 \cdot KCl$ enthält nach der Berechnung:

52·03% Gold und
19·76% Kaliumchlorid

Ich erhielt ein wasserfreies Goldchloridkalium durch Auflösen von Gold in Königswasser und Versetzen mit der entsprechenden Menge Kaliumchlorid, welches vorerst in wenig Wasser gelöst wurde. Nach genügender Concentration wurde die Lösung über gebranntem Kalk und Schwefelsäure der Krystallisation überlassen.

[1] Nach Berzelius existirt auch ein Salz der Formel $2(AuCl_3 \cdot KCl) + 5H_2O$ mit 46·80% Gold und 17·53% KCl, dessen krystallographische Verhältnisse mit denen des zwei Moleküle H_2O enthaltenden Salzes übereinstimmend erscheinen.

[2] Akad. Berichte, 69, 1874.

Die erhaltenen Krystallnadeln zeigten sehr glänzende Flächen von gelber Farbe. Die Krystalle verwittern nicht an der Luft.

Der Goldgehalt wurde in dem, mit Filterpapier von anhaftender Feuchtigkeit befreiten Salze bestimmt. Das Goldsalz wurde wiederholt hergestellt, und zeigen die analytischen Daten genügende Übereinstimmung:

I.	1·2094 *g*	Goldsalz	gaben	0·6258 *g*	Gold	= 51·75%
II.	0·8426 *g*	„	„	0·4364 *g*	„	= 51·79%
III.	0·6310 *g*	„	„	0·3268 *g*	„	= 51·79%
IV.	0·4184 *g*	„	„	0·2176 *g*	„	= 51·86%
V.	1·0060 *g*	„	„	0·5228 *g*	„	= 51·96%
VI.	0·5178 *g*	„	„	0·2688 *g*	„	= 51·91%
VII.	0·4012 *g*	„	„	0·2086 *g*	„	= 51·99%

Die Bestimmung des Kaliumchlorids ergab folgende Resultate:

I.	1·2094 *g*	Goldsalz	gaben	0·2388 *g* KCl	= 19·74%
II.	0·8426 *g*	„	„	0·1658 *g* KCl	= 19·66%
III.	0·6310 *g*	„	„	0·1236 *g* KCl	= 19·59%
VII.	0·4012 *g*	„	„	0·0801 *g* KCl	= 19·96%

Eine Gegenüberstellung der gefundenen Resultate mit den berechneten aus der Formel $AuCl_3 \cdot KCl$ spricht dafür, dass die Krystallisationsproducte gleicher Zusammensetzung waren, und selbe der Formel $AuCl_3 \cdot KCl$ entspricht:

		berechnet	I	II	III	VII
Au	196·5	52·03%	51·75,	51·79,	51·79,	51·99
Cl_3	106·5	28·21%	—	—	—	—
KCl	74·6	19·76%	19·74,	19·66,	19·59,	19·96
		100·00				

Selbst bei einem grösseren Zusatz von Wasser, als zur Lösung des Kaliumchlorids nöthig gewesen wäre, erhielt ich das wasserfreie Salz, während aus schwach sauren Lösungen das wasserhältige Goldchloridkalium $AuCl_3 \cdot KCl + 2H_2O$ krystallisirte.

Herr Regierungsrath Professor Dr. Ditscheiner hatte die Güte, die Krystallbestimmung des neuen Salzes vorzunehmen, wobei sich eine vollständige Übereinstimmung der Krystallform, Theilbarkeit und Zwillingsbildung, sowie des Habitus mit den von Topsöe gemessenen Krystallen von $2\,(AuCl_3\cdot KCl)+H_2O$ ergab, was durch Zusammenstellung der Messungen Topsöe's (Sitzungberichte 1874, 69. Band, 2. Abtheilung, pag. 265) mit denen Professor Ditscheiner's zu constatiren ist:

	Topsöe:	Ditscheiner:
$110\cdot\bar{1}10$	55°17′	55°16′
$110\cdot110$	62°19′	62°22′
$1\bar{1}1\cdot001$	58°36′	58°33′
$1\bar{1}0\cdot\bar{1}\bar{1}1$	33°56′	33°56′
$001\cdot110$	92°29′	92°35′
$001\cdot1\bar{1}0$	87°29′	87°25′
$100\cdot\bar{1}\bar{1}1$	110° 4′	109°56′
$110\cdot\bar{1}11$	59°16′	59° 9′
$\bar{1}\bar{1}1\cdot111$	98°22′	98°20′
$001\cdot100$	84°31′	84°24′

Das wasserfreie Goldchloridkalium wird seit einem Jahre wiederholt zur Herstellung der Goldbäder an der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie- und Reproductionsverfahren in Wien verwendet, und empfiehlt sich dessen Anwendung wegen seiner leicht herstellbaren, constanten Zusammensetzung ohne jeder Spur freier anhängender Salzsäure, da die Krystalle unbeschadet auf 100° Cels. erwärmt werden können, sowie infolge der gleichmässigen Tonung, welch' letztere nur bei stets entsprechend gleichmässig reinen Goldsalzen des Handels erreicht wird.

Über das Orceïn

von

Prof. **Karl Zulkowski** und Assistenten **Karl Peters**.

Aus dem chemisch-technologischen Laboratorium der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juni 1890.)

Die ältere Färbekunst bediente sich mehrerer, aus verschiedenen Flechten dargestellter Farbmaterialien, deren werthvollster Bestandtheil ein rother Farbstoff, das Orceïn ist.

Schon zu Beginn des 14. Jahrhunderts sind in Europa orceïnhaltige Farbmaterialien erzeugt und angewendet worden, und allem Anscheine nach war diese Kunst schon früher im Oriente bekannt. Trotz dieser frühen und häufigen Anwendung und den bedeutenden Fortschritten, welche die Chemie — gerade auf dem Gebiete der Farbstoffe — gemacht hat, ist über die Natur des Orceïns sehr wenig bekannt und seine in den Druckschriften angegebene Molecularformel muss jeder Chemiker als unrichtig bezeichnen.

Robiquet war der erste, welcher aus den Färbeflechten den farbstoffbildenden Bestandtheil, das Orcin abzuscheiden verstand, und welcher den daraus erhaltenen Farbstoff mit dem Namen Orceïn bezeichnete. Aus den Analysen von Dumas und Kane berechnete Gerhardt seine Formel und stellte folgende Bildungsgleichung auf:

$$C_7H_8O_2+NH_3+3O = C_7H_7NO_3+2H_2O.$$

Die Herstellung der drei hauptsächlichsten orceïnhaltigen Farbmaterialien, d. s. Orseille, Cudbear, Persio, geschieht in der Hauptsache derart, dass man die Färbeflechten als Ganzes, oder einen mit Kalk oder Ammoniak erhaltenen Auszug der Einwirkung von Ammoniak und Luft aussetzt. Nach längerer Zeit erhält man ein violett aussehendes Farbmaterial, welches je nach

Umständen als Teig, Flüssigkeit oder in trocknem Zustande in Handel gesetzt wird.

Diese Präparate müssen auf Grund der von uns erlangten Erfahrungen, vorzugsweise violette und blaue Ammonverbindungen mehrerer Farbstoffe enthalten, welche in freiem Zustande amarantroth, beziehungsweise zwiebelroth und orangegelb erscheinen, daher werden die mit solchen alkalischen Farbmaterialien erhaltenen Färbungen durch Säuren mehr oder weniger verändert.

In Frankreich wurde im Jahre 1857 ein säureechter Flechtenfarbstoff erzeugt, welcher seitdem unter dem Namen „französischer Purpur" im Handel erschien. Zu diesem Zwecke wurden die Flechten kalt mit Ammoniak ausgezogen und der Auszug mit einer Säure versetzt, um die Flechtensäuren niederzuschlagen. Diese wurden wieder in Ammoniak gelöst und die Flüssigkeit, sobald sie eine tiefkirschrothe Farbe angenommen hatte, in flachen Gefässen bei 60 bis 70° C. concentrirt. Aus dieser violett gewordenen Flüssigkeit liess sich der Farbstoff durch Salzsäure herausfällen, der sodann gesammelt, gewaschen und getrocknet wurde. Diesem Purpur soll ein „blassrother" Farbstoff beigemengt sein, den man dadurch entfernte, dass man die ammoniakalische Flüssigkeit mit Chlorcalcium oder Alaun versetzte und den reinen Farbstoff als Kalk- oder Thonerdelack abschied. Diese Lacke mussten selbstverständlich bei ihrem Gebrauche mit einer Säure behandelt werden, um den Farbstoff in Freiheit zu setzen.

Schützenberger ist es gelungen, aus dem Kalklack, durch Behandlung mit Oxalsäure, durch Ausziehen mit siedendem Alkohol und Verdunsten dieser Lösung den rothen Farbstoff krystallisirt zu erhalten.

Ob der französische Purpur Orceïn oder ein anderer verwandter Farbstoff sei, davon lässt die Literatur nichts erkennen; man war unseres Erachtens eher geneigt, das erstere anzunehmen.

Im Jahre 1874 hat Liebermann[1] in Gemeinschaft mit H. Troschke die Entstehung des Orceïns studirt und es schien den Genannten nicht unmöglich zu sein, dass die vereinte

---

[1] Berl. Berichte 1874. Seite 247 und 1699.

Wirkung von Ammoniak und Luft sich gemäss der Gleichung:

$$NH_3 + 3O = H_2O + NO_2H$$

durch die der salpetrigen Säure ersetzen liesse.

Die in dieser Richtung von Liebermann[1] und von Weselsky,[2] ferner in jüngster Zeit von Nietzki und Maeckler[3] unternommenen Versuche haben gezeigt, dass hiebei ein ganz anderer Farbstoff gebildet wird.

Weselsky's Farbstoff ist das jetzt so benannte Orcirufin, welchem die Formel $C_{14}H_{14}NO_3$ zukommt und Liebermann's Farbstoff ist im Wesentlichen nichts Anderes, als unreines Orcirufin. Diese Substanz zeigt in alkalischer Lösung eine prachtvolle Fluorescenz, welche den Orseillefarbstoffen mangelt.

Liebermann fand sodann, dass bei der Einwirkung von Ammoniak und Luft auf Orcin nicht ein, sondern zwei Farbstoffe gebildet werden, welchen die Zusammensetzung $C_{14}H_{13}NO_4$ und $C_{14}H_{12}N_2O_3$ zukommt. Der erstere Farbstoff würde sich nach der Gleichung:

$$2\,C_7H_8O_2 + NH_3 + 3\,O = C_{14}H_{13}NO_4 + 3\,H_2O$$

bilden, der zweite durch weitere Einwirkung des Ammoniaks und der Luft auf den ersteren entstehen, wie folgende Gleichung zeigt:

$$C_{14}H_{13}NO_4 + NH_3 + O = C_{14}H_{12}N_2O_3 + 2H_2O.$$

Den letzteren sollte man daher reichlicher bei sehr lang dauernder Einwirkung des Ammoniaks und der Luft erhalten. Beide Farbstoffe sind angeblich lebhaft kantharidenglänzende amorphe Substanzen und in ihrem Äussern nicht unterscheidbar. Die prachtvoll purpurnen alkalischen Lösungen waren für die erste Substanz röther, für die zweite blauer. Der zweite Farbstoff war in Alkohol, vorzüglich in ammoniakalischem Wasser schwerer löslich als der erste.

Liebermann gelang es nicht, auf Grund der letzteren Eigenschaft eine Trennung beider Farbstoffe durchzuführen, auch andere Methoden führten nicht zum Ziele; es sind demnach die

[1] Berl. Berichte 1874. S. 439.

[2] Berl. Berichte 1875, S. 1649.

[3] Berl. Berichte 1890, S. 720.

analysirten Präparate nicht genügend rein gewesen und die oben angeführten Formeln nur als die wahrscheinlichsten anzusehen.[1]

Die Liebermann'schen Arbeiten haben bis zur jüngsten Zeit keine Ergänzung erfahren und es blieb die Bildung der Orseillefarbstoffe nach wie vor in Dunkel gehüllt.

Der erstgenannte Verfasser vorliegender Abhandlung hat vor mehreren Jahren das Wasserstoffhyperoxyd versuchsweise angewendet, um in seinen Vorlesungen die Bildung des Orceïns zu zeigen. Dieser Versuch glückte, denn schon in ganz kurzer Zeit entstand dieser Farbstoff aus den angewendeten Lösungen in solcher Menge, dass die Flüssigkeit schliesslich einen körnig-krystallinischen Brei darstellte. Auf Grund dieses Ergebnisses wurde dieser Versuch in grösserem Massstabe und in verschiedenartiger Weise wiederholt und hiedurch einstweilen die Überzeugung gewonnen, dass dieser Process kein glatter sei. Die in der Literatur verzeichnete Eigenschaft, wornach das Orceïn ein amorpher Körper sei, war für das Studium dieses Gegenstandes nicht sehr ermuthigend und der Grund, warum dasselbe erst nach längerer Zeit und unter günstigeren Arbeitsverhältnissen aufgenommen wurde.

Zu dieser Arbeit wurde reines, künstlich erzeugtes Orcin verwendet, welches von H. Trommsdorff in Erfurt bezogen wurde.

Es wurden zuerst Versuche unternommen, in welcher Weise Ammoniak und Luft auf das Orcin einwirken und jene haben unzweideutig das überraschende Ergebniss geliefert, dass hiebei drei Farbstoffe gebildet werden; nämlich:

a) Ein rother Farbstoff in grösster Menge, welcher das vielumstrittene Orceïn ist, und welches keinen amorphen, sondern einen krystallinischen Körper darstellt; ferner als Nebenproducte:

b) ein gelber, ebenfalls krystallinischer Farbstoff, und

c) ein amorpher lakmusartiger Farbstoff.

Der Umstand, dass die ersten zwei Farbstoffe krystallinisch sind, hat die Untersuchung dieses Processes sehr gefördert und

[1] Berl. Berichte 1875. 1649.

es ist schwer begreiflich, wie es möglich war, die ausgesprochen krystallinische Beschaffenheit des Orceïns zu übersehen.

Ferner wurden Versuche unternommen die Farbstoffbildung durch Anwendung von Wasserstoffhyperoxyd zu beschleunigen. Diese haben wieder ergeben, dass der Process in der That nur so viele Stunden beansprucht, als man im ersten Falle Tage nöthig hat, und dass derselbe genau dieselben Farbstoffe liefert.

Endlich wurde festgestellt, dass man unter gleichen Bedingungen aus Resorcin keinen brauchbaren orceïnartigen Farbstoff erhalten könne, wohl aber wenn man dasselbe mit Orcin combinirt.

Die zwei krystallinischen Farbstoffe wurden rein dargestellt und deren Molecularformel festgestellt, der dritte Farbstoff aber, liess sich bis jetzt noch nicht rein erhalten, daher seine Zusammensetzung einstweilen fraglich bleibt.

Die Art wie die Versuche durchgeführt, welche Wahrnehmungen hiebei gemacht wurden und zu welchen Ergebnissen dieselben geführt haben, soll im nachfolgenden Abschnitte besprochen werden.

Über die Einwirkung von Ammoniak und Luft auf Orcin.

Es wurden in grösserem Massstabe zwei Versuche unternommen; bei dem ersteren nahm man
50*g* krystallisirtes Orcin in etwa 200 cm^3 Wasser, und 200 cm^3 gewöhnlichem Salmiakgeiste gelöst.

Diese Flüssigkeit kam in einen geräumigen Kolben, welcher nur mit einem Becherglase bedeckt wurde. Dieselbe nahm sehr bald eine rothbraune Farbe an und wurde in einigen Tagen intensiv violett, wobei sich auch ein körniger Niederschlag in geringerer Menge bemerkbar machte. Durch Neigen des Kolbens liess sich deutlich eine dünne, braungelbe Schichte bemerken, welche an der Glaswand anhaftete. Die Menge des Niederschlages nahm beim weiteren Stehen sichtlich zu und nach etwa zwei Monaten war das Ganze ein dicklicher Brei.

Der Salmiakgeist hat bei diesem Processe einen doppelten Zweck zu erfüllen: nämlich den Stickstoff zu liefern und das Ganze in Lösung zu erhalten. Man sieht, dass der letztere Zweck

nur unvollkommen erreicht wird, wenn man sich auf die oben angegebene Menge von 200 *cm*³ beschränkt.

Bei dem zweiten Versuche wurden

50 *g* krystallisirtes Orcin in
500 *cm*³ Wasser gelöst,
150 *cm*³ Salmiakgeist und
20 *g* Ätzkali zugesetzt.

Die Menge des Salmiakgeistes wurde verringert, dagegen etwas Ätzkali zugefügt um die gebildeten Stoffe in Lösung zu erhalten und hiedurch eine bessere Oxydation zu ermöglichen.

Es musste nämlich die Möglichkeit ins Auge gefasst werden, dass das Orceïn nicht direct gebildet wird, sondern dass sich zuerst ein Körper bildet, der durch weitere Einwirkung der benützten chemischen Agentien in den Farbstoff übergeht. Weil nun das erste Reactionsproduct in Wasser unlöslich sein konnte, so wurde absichtlich viel Salmiakgeist genommen oder Ätzkali hinzugefügt.

Die nach dem zweiten Recepte erhaltene Lösung wurde in einen geräumigen Kolben gebracht, welcher mit einem luftdicht eingesetzten Natronkalkrohr versehen wurde, um die eingedrungene Luft von der Kohlensäure zu befreien und die Bildung von Ammon- und Kalicarbonat gänzlich hintanzuhalten. Diese Flüssigkeit nahm sehr bald eine rothe Farbe an und es machte sich ebenfalls die Bildung eines braungelben Körpers und die Ausscheidung eines Farbstoffes trotz des angewendeten Ätzkalis bemerkbar. Das Ätzkali erfüllt also den angestrebten Zweck ebenfalls nicht und erschwert nur die weitere Verarbeitung, wesshalb es zweckmässiger erscheint, nur mit Ammoniak allein zu arbeiten.

Nach einem Monate bestand das Ganze aus einem dicken Farbstoffbrei und wenn man den Kolben neigte, bemerkte man, dass die Lösung nicht wie beim ersten Versuche eine blauviolette, sondern eine violettrothe Farbe besass.

Bei der weiteren Verarbeitung des durch den ersten Versuch erhaltenen Reactionsproductes wurde eine Methode befolgt, welche auf Grundlage der später gemachten Erfahrungen zweckmässiger umgestaltet wurde. Im Nachfolgenden soll also jene Methode angegeben werden, welche dermalen als die beste gilt.

Hat man kein Ätzkali zugesetzt, so bringt man den Farbstoffbrei in einen dickwandigen, geräumigen Kolben, erwärmt denselben auf dem Wasserbade und saugt das Ammoniak mit einer Wasserstrahlpumpe grösstentheils ab. Es genügt wohl auch eine mehrstündige Erwärmung in einer auf einem Wasserbade befindlichen Schale, um die grösste Menge des Ammoniaks zu verjagen. Bei Gegenwart von Ätzkali steht zu befürchten, dass dasselbe die Farbstoffe angreifen würde, wesshalb dieser Process unterlassen werden muss.

Der alkalische und abgekühlte Brei wird mit Salzsäure allmählig neutralisirt, bis sich ein kleiner Überschuss dieser Säure durch einen Farbenwechsel deutlich kenntlich macht. Es entsteht hiedurch eine grosse Menge eines metallisch-schimmernden Niederschlages, der mitunter eine deutlich krystallinische Beschaffenheit zeigt. Man lässt denselben gut absitzen, filtrirt die ausgefällten Farbstoffe durch ein Kattunfilter[1] und wäscht den Rückstand mit Wasser so lange, bis das Filtrat keine Salzsäurereaction mehr zeigt. Dieser Rohfarbstoff enthält alle drei Farbstoffe und wird bei möglichst niederer Temperatur getrocknet.

Das Filtrat ist tief roth gefärbt und enthält den gelben Farbstoff und ziemlich viel Orceïn, welches allem Anscheine nach durch den ersteren in Lösung erhalten wird. Man engt das Filtrat auf dem Wasserbade ein und salzt die gelösten Farbstoffe durch Kochsalz aus. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltrirt, die anhaftende Salzlauge möglichst abgesaugt und hierauf getrocknet.

Dem Rohfarbstoff, der durch Fällung mit Salzsäure und durch Aussalzen erhalten wurde, wird der beigemengte gelbe Farbstoff durch Auslaugen mit Äther entzogen; eine Arbeit, welche etwa acht Tage dauert. Darnach wird schliesslich das vom Aussalzen herrührende Kochsalz durch Waschen mit Wasser entfernt.

Der so erhaltene Rückstand enthält Orceïn und einen in Weingeist unlöslichen Farbstoff, die man leicht von einander trennen kann. Zu diesem Behufe wird der Rückstand längere

[1] Ich benütze seit Jahren für derlei präparative Arbeiten statt der Papierfilter Kattunfilter, welche den Druck beim Saugen aushalten und sich von dem Filtrirrückstand leicht und vollständig entfernen lassen.

Zeit mit einer genügenden Menge von starkem Weingeiste gekocht und der ungelöste Rückstand durch ein Faltenfilter abfiltrirt, so lange die Flüssigkeit noch heiss ist. Demselben haftet noch immer etwas Orceïn an, welches nur durch wiederholtes Auskochen hievon befreit werden kann.

Auf diese Weise gelingt es, die bei der Aufeinanderwirkung des Ammoniaks und der Luft auf Orcin gebildeten Farbstoffe zu trennen.

Man erhält also:

a) Eine weingeistige Lösung von Orceïn,

b) eine ätherische Lösung des gelben Orcinfarbstoffes und

c) als Rückstand einen in Weingeist unlöslichen, lakmusartigen Körper.

Reindarstellung des Orceïns.

Die weingeistige Lösung des Orceïns, welche man beim Auskochen obigen Farbstoffgemenges erhielt, wird in einer Krystallisirschale auf dem Wasserbade eingeengt und in heissem Zustande mit Wasser, unter Umrühren so weit verdünnt, bis sich an der Oberfläche goldglänzende Flecken zeigen. Es ist hiezu beiläufig soviel Wasser nöthig, als die Lösung misst.

Bei dieser Verdünnung fällt das Orceïn theilweise heraus und es muss ein Anwärmen vorgenommen werden, um dasselbe wieder zu lösen. Hierauf bedeckt man die Schale mit Fliesspapier und überlässt die Flüssigkeit der Krystallisation.

Nach einem Tage gesteht dieselbe zu einem dünnen Krystallbrei, der sich mit einer goldglänzenden Haut bedeckt. Man rührt denselben jeden Tag einmal durch und lässt die Krystallisation so lange währen, bis der grösste Theil des Orceïns auskrystallisirt erscheint; was man an der Farbentiefe der Mutterlauge einer kleinen Probe erkennt.

Der feinkörnige Krystallbrei wird durch ein kleines Kattunfilter, welches von dem Farbstoffe reichlich überdeckt werden muss, abfiltrirt und die anhaftende Mutterlauge des Rückstandes kräftigst abgesaugt. Das feuchte Orceïn wird hierauf vom Filter entfernt und bei Zimmertemperatur im Vacuum getrocknet. Es stellt ein braunes Pulver dar, welches nur dort Metallglanz zeigt, wo es zu

dichteren Stücken zusammengebacken erscheint. Unter dem Mikroskop stellt dasselbe ein Haufwerk von durcheinander gewachsenen Krystallen von solcher Kleinheit dar, dass man das krystallinische Gefüge nur bei bedeutender Vergrösserung wahrnehmen kann. Die aus diesem Haufwerk herausragenden Spitzen lassen trotz ihrer Kleinheit wenig Licht durch, so dass es schwer hält, die Farbe dieser Substanz deutlich zu erkennen. Durch Krystallisation aus weingeistiger Lösung erhält man niemals grössere Krystalle, dagegen traten solche einmal ganz unerwartet beim Trocknen des nassen Rohfarbstoffes in einem Trockenschranke auf, welcher so stark überheizt war, dass eine schwache Sinterung eintrat. Diese gesinterte, bronceglänzende Masse zerfiel beim Zerreiben in ein Krystallpulver, welches einem feiner krystallisirten Fuchsin glich. Unter dem Mikroskope gewahrte man ganz deutlich grössere spiessige Krystalle, welche im durchgelassenen Lichte granatroth erschienen.

Das reine krystallisirte Orceïn ist in kaltem und heissem Wasser unlöslich, ebenso in Äther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff; dagegen löslich in Aceton, Essigsäure und Weingeist. Die Lösungen zeigen eine prächtige Karminfarbe und werden durch Zusatz von Ammoniak, ätzenden und kohlensauren Alkalien prachtvoll blauviolett. Concentrirte Schwefelsäure löst in der Kälte das Orceïn zu einer blauvioletten Flüssigkeit; giesst man selbe in Wasser, so entsteht keine Fällung, sondern man erhält eine klare karminrothe Lösung, die wahrscheinlich eine Sulfosäure des Orceïns enthält. Schafwolle erhält durch Orceïn eine schöne, amarantrothe Farbe und ist dessen Färbekraft etwa 150 bis 200 mal so gross, wie die des Orseilleextractes.

Die Elementarzusammensetzung zweier Präparate verschiedener Abstammung war folgende:

	I		II		Die Formel $C_{28}H_{24}N_2O_7$ verlangt:
C.....	67·90	67·88	67·31	67·26	67·2
H.....	4·97	4·75	4·88	4·92	4·8
N.....	5·60	—	5·42	5·52	5·6

Dieser Zusammensetzung zu Folge, würde sich die Bildung des Orceïns nach folgender Gleichung gestalten:

$$4\,C_7H_8O_2 + 2\,NH_3 + 6\,O = C_{28}H_{24}N_2O_7 + 7\,H_2O.$$

Es sind bis jetzt noch keine Versuche unternommen worden, die Structurverhältnisse des Orceïns zu entziffern, doch lässt sich schon jetzt mit einiger Gewissheit vorhersagen, dass dieser Farbstoff in die Classe der Azine gehört, welche den Stickstoff in der Gruppe

$$\begin{matrix} & N & \\ / & & \backslash \\ & | & \\ \backslash & & / \\ & N & \end{matrix}$$

enthalten, welch' letzterer die Aufgabe zukommt, die vier Orcinreste zusammenzuhalten. Weil ferner 7 Moleküle Wasser abgespalten werden, während nur 6 Atome Sauerstoff einwirken, so ist es sehr wahrscheinlich, dass das siebente Molekül Wasser in Folge einer inneren Anhydridbildung entsteht.

Die Ausbeute an Orceïn beziffert sich auf etwa 50%, bezogen auf das Gewicht des verwendeten Orcins; würde der Bildungsprocess ganz glatt erfolgen, so müsste man 88% erhalten.

Reindarstellung des gelben Orcinfarbstoffes.

Nach der früher angegebenen Trennungsmethode erhält man denselben als ätherische Lösung, aus welcher sich schon während der Auslaugung die grösste Menge an den Glaswänden abscheidet.

Zuerst wird der Äther abdestillirt und der Rückstand, dessen Menge etwa 15% des angewendeten Orcins beträgt, in kochendem Weingeist gelöst, worin er sehr leicht löslich ist. Die Lösung wird rasch durch ein Faltenfilter in eine Krystallisirschale filtrirt und soweit mit Wasser verdünnt, bis sich an der Oberfläche das Auftreten einer metallglänzenden Haut bemerkbar macht. Da hiedurch schon ein Theil des Farbstoffes herausgefällt erscheint, so wird die mit einem Uhrglas bedeckte Schale auf einem Wasserbade angewärmt, bis sich der Farbstoff vollkommen gelöst hat. Nun bedeckt man die Schale mit Filtrirpapier und überlässt diese Lösung der Krystallisation. Diese tritt sehr rasch ein, so dass schon nach etwa einem halben Tage das Ganze ein dichtes Haufwerk von ineinander verfilzten Krystallen darstellt und ein Umstürzen der Schale vorgenommen werden kann, ohne dass die Krystallmasse herausstürzt.

Die ausgeschiedenen Krystalle werden in einen, mit einem kleinen Kattunfilter versehenen Trichter gebracht und die tief gefärbte Mutterlauge kräftigst abgesaugt. Letztere gibt bei mehr-

tägigem Stehen noch eine zweite Krystallisation. Die getrocknete Krystallmasse stellt ein braunes Pulver dar, welches einen grünen Metallglanz zeigt. Unter dem Mikroskope gewahrt man tief goldgelbe, mitunter gut ausgebildete Prismen.

Dieser Körper löst sich in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem Wasser jedoch bedeutend mehr, so dass dasselbe eine ziemlich satte, orangegelbe Farbe annimmt. Von Äther wird er ebenfalls gelöst, während Orceïn bekanntlich darin unlöslich ist, was für die Trennung beider von Wichtigkeit ist. Bedeutend leichter löst sich dieser Farbstoff in Weingeist und diese Lösung besitzt eine überaus satte orangegelbe Farbe. Wenn man dieselbe mit Ammoniak oder ätzenden Alkalien versetzt, so wird sie tief violett gefärbt wie eine Orceïnlösung. Mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, entsteht eine prachtvoll violette Lösung.

Durch einmaliges Krystallisiren erhält man den gelben Orcinfarbstoff nicht rein genug und es ist ein zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren zu seiner Reindarstellung erforderlich.

Die Elementaranalyse ergab folgender Zusammensetzung:

			Die Formel $C_{21}H_{19}NO_5$ verlangt:
C	69·08	69·07	69·04
H	5·01	5·02	5·20
N	3·52	3·80	3·82

Dieser Zusammensetzung zufolge würde sich die Bildung dieses Farbstoffes nach folgende Gleichung gestalten:

$$3\,C_7H_8O_2 + NH_3 + 3\,O = C_{21}H_{19}NO_5 + 4\,H_2O.$$

Es sind vorläufig keine Versuche unternommen worden, welche die Structurverhältnisse dieser Verbindung entziffern sollen, doch lässt sich schon jetzt mit einiger Wahrscheinlichkeit folgern, dass das eine Atom Stickstoff die Orcinreste zusammenhält. Weil ferner durch drei Atome Sauerstoff nicht drei, sondern vier Moleküle Wasser gebildet werden, so wird das vierte Wassermolekül wohl auch durch innere Anhydridbildung entstanden sein.

Eigenschaften des lakmusartigen Orcinfarbstoffes.

Durch Behandlung des mit Äther ausgelaugten Rohfarbstoffes mit kochendem Weingeiste erhält man einen unlöslichen Rückstand, dessen Menge auf etwa 15% veranschlagt werden kann, und welchem man durch wiederholtes Auskochen das etwa beigemengte Orceïn entziehen kann.

Weil dieser Körper amorph, in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich und dessen Ausbeute gering ist, so hat die bisherige Untersuchung keine abschliessenden Ergebnisse hinsichtlich seiner Zusammensetzung ergeben.

Diese Substanz zeigt einen grünen Metallglanz, löst sich in Ammoniak, in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit dunkelblauer Farbe auf. Tropft man diese Lösung in Wasser ein, so nimmt dasselbe genau diejenige Farbe an, welche eine Lakmuslösung demselben ertheilt und setzt man hierauf eine Säure hinzu, so wird die Flüssigkeit zwiebelroth; gerade so, als ob man obigen Indicator verwendet hätte.

In der angesäuerten, zwiebelrothen Flüssigkeit ist der Farbstoff nicht gelöst, denn nach längerem Stehen setzt sich derselbe in feinen kirschrothen Flöckchen ab.

Es lag der Gedanke nahe, dass dieser Farbstoff mit dem Lakmusfarbstoff identisch ist, weil derselbe ebenfalls in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Um diese Frage zu beantworten, hat der zweitgenannte Verfasser dieses Aufsatzes die Farbstoffe des käuflichen Lakmus in Untersuchung gezogen, welche indess noch nicht abgeschlossen ist, so dass sich hierüber noch nichts Sicheres sagen lässt.

Wenn man einer ammoniakalischen und filtrirten Lösung dieser Substanz den Ammoniaküberschuss durch Erwärmen oder durch Stehenlassen im Vacuum über Schwefelsäure entzieht, so nimmt dieselbe nach und nach eine immer röthere und schliesslich eine kirschrothe Farbe an; ein Beweis, dass eine saure und neutrale Ammonverbindung existiren muss. Diese Flüssigkeit wird dicklich wie eine Gallerte und trocknet schliesslich zu einer metallglänzenden, in Wasser löslichen Masse ein.

Wenn man eine alkalische und filtrirte Lösung dieses Orcinfarbstoffes mit einer Säure neutralisirt, so fällt derselbe in

ausserordentlich feinen, braunrothen Flöckchen heraus, welche sich erst nach tagelangem Stehen absetzen. Die Filtration dieses Niederschlages macht die grösste Mühe und erfordert sehr viel Zeit. Der abfiltrirte und gewaschene Niederschlag trocknet zu einer ziemlich harten, formlosen, metallisch grünen Masse ein, welche zwar analysirt wurde, aber gar keine übereinstimmenden Ergebnisse geliefert hat.

Auf die bisherige Art ist dieser Substanz nicht beizukommen und es müssten verschiedene Derivate derselben hergestellt werden, von denen wahrscheinlich eine oder die andere Verbindung Aufschluss über die Zusammensetzung und Entstehung geben dürfte. Für solche Versuche ist uns das Material ausgegangen und es bleibt die Ergänzung dieser Arbeit einem späteren, günstigeren Zeitpunkte vorbehalten.

Über die Einwirkung der Luft auf eine alkalische Lösung des Orcins.

Um zu entscheiden, ob das Orceïn nicht vielleicht aus einem Oxydationsproducte des Orcins gebildet werde, wurde eine wässerige Orcinlösung mit Ätzkali versetzt und einige Wochen der Luft dargeboten. Die tiefbraun gewordene Flüssigkeit wurde mit einer Säure neutralisirt, ohne dass hiedurch ein Niederschlag entstand. Der Abdampfrückstand dieser angesäuerten Lösung löste sich in Wasser und Weingeist mit braungelber Farbe auf. Diese Lösungen zeigten eine schwache Fluorescenz, welche auf Zusatz von Ätzkali oder Ammoniak stärker hervortrat. Durch Einwirkung von Ammoniak konnte kein Orceïn oder sonst irgend welcher Farbstoff erhalten werden. Es ist sehr leicht möglich, dass der im Lakmus vorkommende fluorescirende Körper mit obiger Verbindung identisch ist.

Über die Einwirkung von Ammoniak und Wasserstoffhyperoxyd auf Orcin.

Es wurde schon Eingangs erwähnt, dass der Luftsauerstoff durch Wasserstoffhyperoxyd ersetzt werden kann und dass in diesem Falle der Process weit rascher verläuft. Andere Oxydationsmittel wie z. B. Chlorkalk, Kaliumpermanganat wurden zwar auch versucht, aber mit sehr ungünstigem Erfolge.

Nachdem die Molekularformel des Orceïns einmal festgestellt war, so liess sich sehr leicht das Verhältniss der aufeinanderwirkenden Stoffe berechnen. Aus der Bildungsgleichung

$$4\,(C_7H_8O_2 + 2\,aq) + 2\,NH_3 + 6\,H_2O_2 = C_{28}H_{24}N_2O_7 + 21\,H_2O$$

kryst. Orcin — Orceïn

folgt, dass man zu nehmen habe:

Krystallisirtes Orcin . . . . 100 Gewichtstheile
Ammoniak zu 100% . . . . 6 „
Wasserstoffsuperoxyd zu 100% . 35 „

oder:

Krystallisirtes Orcin . . . . 100 „
Salmiakgeist zu 22% . . . . 27·3 „
Wasserstoffhyperoxyd zu 3% . . 1197 „

Weil aber das Ammoniak auch als Lösungsmittel zu wirken hat, so muss ein beträchtlicher Überschuss genommen werden, wenn man nicht vorzieht, statt dessen Ätzkali zu verwenden, welches aber keinen Vortheil darbietet. Es wurde daher nach folgendem, mehrfach erprobten Recepte gearbeitet:

Krystallisirtes Orcin . . . . 100 Gewichtstheile
Salmiakgeist zu 22% . . . . 200 „
Wasserstoffsuperoxyd zu 3% . . . 1200 „

Man löst das gepulverte Orcin in einem Kolben in dem Salmiakgeiste auf und giesst das Wasserstoffsuperoxyd hinzu. Es tritt sofort eine braunrothe Färbung ein, welche an Farbentiefe langsam zunimmt; es macht sich ferner eine Erwärmung bemerkbar, die schliesslich eine Temperatur von 60° erreicht. So wie die Erhitzung eintritt, findet ein allmählicher Farbenwechsel statt; das Braunroth geht in ein sattes Karminroth, und dieses in ein Violett über. Den nächsten Tag stellt das Ganze einen violetten, körnigen Farbbrei dar, welcher mit goldglänzenden Häutchen bedeckt ist.

Da nach der Erzeugungsgleichung der Wasserstoff des Ammoniaks oxydirt werden muss, so ist ein Überschuss desselben bedenklich, weil das Wasserstoffhyperoxyd möglicherweise zu einer Nebenreaction verbraucht werden könnte. Es wurde daher der Versuch in der Weise abgeändert, dass man nur die theoretische Menge von Ammoniak verwendete und als Lösungs-

mittel für den gebildeten Farbstoff Ätzkali hinzufügte. Diese Abänderung brachte nur den einzigen bemerkenswerthen Unterschied hervor, dass der Farbbrei eine röthere Farbe zeigte; ein Vortheil liess sich nicht erkennen.

Allem Anscheine nach ist die Reaction in einem Tage nicht ganz beendet, denn der Farbbrei nimmt an Farbentiefe und Dickflüssigkeit zu, so dass das Gemisch erst nach drei bis vier Tagen den Reifezustand erreicht zu haben scheint.

Die Verarbeitung des alkalischen Farbbreies erfolgte genau so, als ob derselbe durch Luftoxydation erhalten worden wäre, denn auch in diesem Falle werden durch mehrere Nebenreactionen die früher beschriebenen Farbstoffe als Nebenproducte gebildet; auch ist die Ausbeute so ziemlich dieselbe.

Die Elementaranalyse des mittelst Wasserstoffhyperoxyd erhaltenen Orceïns lieferte bei drei Präparaten verschiedener Abstammung folgende Zahlen:

	a	*b*	*c*	Die Formel $C_{28}H_{24}N_2O_7$ verlangt:
C......	66·43	66·41	67·03	67·2
H	4·69	4·81	4·85	4·8
N	5·67	5·47	5·38	5·6

Die übrigen zwei Farbstoffe wurden keiner Untersuchung unterzogen, weil sie in allen ihren Eigenschaften mit den durch Luftoxydation erhaltenen übereinstimmten und an deren Identität nicht gezweifelt werden konnte.

Einwirkung von Ammoniak und Wasserstoffhyperoxyd auf einige andere mehrwerthige Phenole.

Resorcin. Es ist bereits bekannt, dass eine mit Ammoniak und Soda versetzte Resorcinlösung an der Luft in einigen Tagen eine blaue Farbe annimmt, und dass aus dieser Flüssigkeit mit Säuren ein angeblich orceïnartiger, metallisch glänzender Körper ausgefällt werden soll.

Wir haben diese Reaction geprüft in der Weise, dass wir das Resorcin derselben Behandlung mit Ammoniak und Wasserstoffhyperoxyd unterzogen haben, wie das Orcin. Bei diesem Processe findet ebenfalls eine Erwärmung statt, die Flüssigkeit nimmt aber eine graublaue Farbe an und es setzt sich am Boden

ein dunkler, feiner Niederschlag ab. Lässt man das Ganze einige Tage stehen, bis sich keine weitere Veränderung bemerkbar macht, so fällt eine Säure aus dieser Flüssigkeit eine dunkle Substanz heraus, welche im gewaschenen und getrockneten Zustande eine braune Farbe mit kaum wahrnehmbarem Metallglanz zeigt.

In Weingeist ist dieselbe schwer löslich mit schmutzigrother Farbe; in Wasser ganz unlöslich, ebenso in Äther und Chloroform. Dagegen löst sich der Körper in concentrirtem Ammoniak und ätzenden Alkalien mit indigoblauer Farbe, welche indess nach einiger Zeit missfarbig wird. Derselbe ist nach diesen Ergebnissen mit dem Orceïn gar nicht verwandt, sondern ähnelt eher dem lakmusähnlichen Farbstoff, der aus Orcin als Nebenproduct erhalten wird.

Eine nähere Untersuchung dieser Substanz wurde nicht vorgenommen.

Resorcin und Orcin. Ganz anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn man das Resorcin mit Orcin combinirt; denn in diesem Falle wird wirklich ein orceïnartiger Körper, ein gemischtes Orceïn gebildet, welches als Reso-Orceïn benannt werden mag. Nimmt man an, dass der Bildungsprocess in derselben Weise verläuft wie bei Orceïn, so hat man auf zwei Moleküle Orcin, 2 Moleküle Resorcin, 2 Moleküle Ammoniak und 6 Moleküle Wasserstoffhyperoxyd zu nehmen, woraus sich folgendes Recept ergibt:

	Gewichtstheile
Krystallisirtes Orcin	142
Resorcin	110
Salmiakgeist zu 22%	7·7
Wasserstoffhyperoxyd zu 3%	3400.

Da das Ammoniak auch die Bestimmung hat, als Lösungsmittel zu wirken, so hat man beiläufig doppelt soviel Salmiakgeist zu nehmen, als das Gewicht des Orcins und Resorcins beträgt.

Wenn man die beiden Phenole in dem Salmiakgeiste löst, hernach das Wasserstoffhyperoxyd hinzufügt, so tritt sofort eine Bräunung der Flüssigkeit ein, welche Farbe nach und nach röther wird. Die Temperatur steigt und so wie diese Erwärmung

eintritt, wird die Flüssigkeit tief blauviolett und schliesslich reinblau. Das auf diese Art erhaltene Reactionsproduct wurde nach mehrtägigem Stehen durch Erwärmung und Absaugen von dem grösseren Theil des Ammoniaks befreit und der gebildete Farbstoff mit Salzsäure gefällt. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltrirt und gewaschen, wobei das Filtrat eine schmutzigrothe, aber nicht sehr tiefe Farbe zeigte. Der Abdampfrückstand dieses Filtrats war gering und bestand aus einer schmierigen Masse, die sich in Weingeist mit schmutzigrother Farbe löste und mit Ammoniak eine schmutzigviolette Farbe annahm. Die Menge des gereinigten und getrockneten Rohfarbstoffes bezifferte sich auf 73·4%, während die Theorie eine Ausbeute von 93·6% verlangt.

Dieser Rohfarbstoff wurde in Weingeist ausgekocht und die erhaltene, tief fuchsinrothe Lösung in eine Krystallisirschale filtrirt, mit Wasser bis zur beginnenden Ausscheidung verdünnt, nachher angewärmt und der Krystallisation überlassen. Bei dieser Behandlung blieb ein in Weingeist unlöslicher Rückstand übrig, dessen Menge etwa 18% betrug und welcher in seinen Eigenschaften ebenfalls dem Lakmus gleicht.

Aus der weingeistigen Lösung krystallisirte der Farbstoff langsam heraus, während sich die Flüssigkeitsoberfläche mit einer bronceglänzenden Schichte bedeckte.

Der auskrystallisirte Farbstoff wurde von der Mutterlauge durch Filtration und Absaugen befreit und schliesslich getrocknet. Er stellt bronceglänzende Brocken dar, welche unter dem Mikroskope ein deutlich krystallinisches Gefüge verrathen und welche sich schon in schwachem Weingeist sehr leicht lösen, während das Orceïn darin entschieden schwerer löslich ist. Die weingeistige Lösung hat eine ungemein tiefe, prachtvolle Fuchsinfarbe, ist also entschieden blauer als eine Orceïnlösung und nimmt durch Zusatz von ätzenden Alkalien oder Ammoniak eine reinblaue Farbe an. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Reso-Orceïn mit prachtvoll blauer Farbe auf, während das Orceïn eine violette Lösung liefert.

Wenn der Bildungsprocess dieses Farbstoffes in gleicher Weise stattfindet wie bei Orceïn, so müsste derselbe nach folgender Gleichung erfolgen:

$$2(C_7H_8O_2)+2(C_6H_6O_2)+2NH_3+6H_2O_2=C_{26}H_{20}N_2O_7+13H_2O$$

Orcin Resorcin Reso-Orceïn

und die Zusammensetzung des gebildeten Farbstoffes der in dieser Gleichung enthaltenen Molecularformel entsprechen. Die Elementaranalyse bestätige diese Voraussetzung, denn sie ergab folgende Zahlen:

			Die Formel $C_{26}H_{20}N_2O_7$ verlangt:
C	65·57	65·82	66·08
H	4·39	4·34	4·24
N	5·79	5·65	5·95

Orcin und andere mehrwerthige Phenole. Es wurden von uns fast alle Dioxy- und Trioxyderivate des Benzols hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Ammoniak und Wasserstoffhyperoxyd untersucht und es gab kein einziges dieser Phenole für sich allein irgend einen befriedigenden Erfolg. Es entstanden zumeist braune Reactionsproducte, die gar keine, zur weiteren Untersuchung verlockenden Eigenschaften besassen. Auch wenn man diese Phenole mit Orcin combinirt, so kommt nicht viel dabei heraus, obwohl die entstehenden Verbindungen noch eher als „Farbstoffe“ gelten könnten.

Schlusswort. Nachdem das Orceïn seine einstige Bedeutung in der Färberei, durch die zahlreichen Producte der Theerfarbenindustrie stark eingebüsst hat, so sind die Ergebnisse vorliegender Arbeit kaum geeignet, die Fabrication der bisherigen Orseillefarbstoffe zu beleben oder zu einer Vereinfachung der künstlichen Darstellung des Orcins aufzumuntern. Sie hat aber doch die eine nicht zu unterschätzende Aufgabe gelöst: Die wahre Zusammenzetzung dieses Farbstoffes und den Bildungsprocess desselben festgestellt zu haben; auch lässt sich schon jetzt eine gewisse Beziehung desselben zu manchen anderen künstlichen Farbstoffen deutlich erkennen.

Diese Arbeit bedarf noch der Ergänzung durch die Herstellung verschiedener Orceïnderivate, welche die Structur des Orceïns deutlich erkennen lassen und ebenso auch eine Ergänzung in Bezug auf die Nebenproducte seiner Darstellung. Nach-

dem durch allerlei Berufsgeschäfte eine Pause in der Fortsetzung dieser Arbeit eintreten musste, so soll das Fehlende später nachgetragen werden.

Die bisherigen Erfolge dieser Untersuchung haben auch wichtige Fingerzeige über die Entstehung des gelben Orcinfarbstoffes geliefert und es ist bereits möglich geworden aus Orcin auf eine sehr einfache Art einen Farbstoff herzustellen, welcher die Hauptreactionen des ersteren zeigt. Die Untersuchung hierüber dürfte allem Anscheine nach zu wichtigen Resultaten führen.

XV. SITZUNG VOM 19. JUNI 1890.

Der Vorsitzende theilt mit, dass der Herr Secretär der Classe, Prof. Suess, als Mitglied der in Budapest tagenden Delegation verhindert ist in der heutigen Sitzung zu erscheinen.

Das Curatorium der Schwestern Fröhlich-Stiftung in Wien übermittelt die diesjährige Kundmachung über die Verleihung von Stipendien und Pensionen aus dieser Stiftung zur Unterstützung bedürftiger und hervorragender Talente auf dem Gebiete der Kunst, Literatur und Wissenschaft.

Das c. M. Herr Prof. R. Maly in Prag übersendet eine chemische Abhandlung der Herren O. Gressly und M. Nencki in Bern unter dem Titel: „Zur Frage über die Constitution des Carboxyl-*o*-Amidophenols".

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Herrn C. Glücksmann: „Über die Oxydation von Ketonen vermittelst Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung".

Herr Prof. Dr. Rudolph Benedikt überreicht eine von ihm in Gemeinschaft mit Herrn Max Bamberger im Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien ausgeführte Arbeit: „Über eine quantitative Reaction des Lignins".

Herr Dr. Max Mandl in Wien überreicht eine Abhandlung: „Über eine allgemeine Linsengleichung".

Über die Oxydation von Ketonen vermittelst Kaliumpermanganates in alkalischer Lösung

(II. Abhandlung)

von

C. Glücksmann.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

Oxydation von Acetophenon zu Benzoylameisensäure.

In Fortsetzung der im Titel erwähnten Arbeit[1] schien es mir zunächst von Interesse, das einfachste aromatische Keton, Methylphenylketon, einer Oxydation mit alkalischem Kaliumpermanganat zu unterwerfen, um die diesbezüglichen Angaben von A. Peter und K. Buchka, dass sich unter diesen Umständen absolut keine Benzoylameisensäure bilde, entweder bestätigen oder widerlegen zu können.

Nachdem nämlich A. Peter[2] schon vor fünf Jahren gelegentlich seiner Überführung des Acetothiënons zu Thiënylglyoxylsäure durch kalisches Permanganat die analoge Oxydation des Acetophenons zu Benzoylameisensäure mit negativem Erfolge versucht hatte, wiederholten Claus und Strohmenger[3] denselben Versuch mit Kaliumpermanganat in neutraler[4] Lösung,

[1] Monatshefte für Chemie, X., 1889, 770.

[2] Berichte XVIII, 539.

[3] Berichte XIX, 230.

[4] Da Claus in seiner neuesten Publication „Journal f. prakt. Chemie", 41, zur Oxydation des Aceto-*p*-Xylols alkalisches Kaliumpermanganat verwendet, lässt sich nicht genau entscheiden, ob Claus seine später citirte Oxydationsregel auch für die Gegenwart von freiem Alkali für giltig ansieht.

ohne jedoch die Ketonsäure nachweisen zu können. Ihre Angabe fand ich bestätigt, als ich das Acetophenon unter denselben Bedingungen oxydirte.

Später untersuchte K. Buchka[1] diese Oxydation unter Anwendung von Kaliumpermanganat in sehr stark verdünnter alkalischer Lösung, konnte jedoch die erwartete Säure, auch als er statt Ätzkali Baryumhydroxyd anwandte, nicht erhalten und behauptete sonach, dass das Acetophenon unter diesen Bedingungen unmittelbar in Benzoësäure übergeführt wird.

In weiterer Verfolgung dieses Gegenstandes zeigten K. Buchka und P. H. Irish,[2] dass es gelingt, das Acetophenon mittels alkalischen Kaliumferricyanids zu Benzoylameisensäure zu oxydiren. Ihre Erklärung für diesen Process geht dahin, „dass die bei mehrtägiger Einwirkung des Oxydationsgemisches auf das Acetophenon entstehende Ketonsäure nicht direct durch Oxydation desselben entstehe, sondern, dass auf Grund der nachgewiesenen Beständigkeit der Phenylglyoxylsäure das Acetophenon gleich nach der Popoff'schen Regel gespalten und der aromatische Rest zunächst zu Benzaldehyd, das unter den Zersetzungsproducten des Acetophenons nachgewiesen wurde, die Methylgruppe aber zu Kohlensäure oxydirt wird; dass der entstandene Benzaldehyd sodann zum grossen Theile weiter zu Benzoësäure oxydirt wird, ein kleiner Theil aber und noch unverändertes Acetophenon unter Anlagerung von Blausäure, beziehungsweise Cyankalium, sich mit einander verbinden." Die Analysen der gewonnenen Zwischenproducte, die erst durch weitere Spaltung zu der Benzoylameisensäure führen, bestätigen jedoch nicht diese Erklärung. Die Reaction wurde nicht quantitativ verfolgt, und nur eine geringe Ausbeute erzielt.

Bei meinen weiter unten beschriebenen Versuchen konnte ich die Bildung der Benzoylameisensäure nachweisen, und zwar

oder nicht. Aus der Fassung des Satzes: „dass Acetophenon durch Permanganat unter keinen Umständen zur Glyoxylsäure oxydirt werden kann" (Journal 41, 400), könnte man allerdings schliessen, dass ein Versuch einer solchen Oxydation auch bei Gegenwart von freiem Alkali ausgeführt wurde.

[1] Berichte XX, 388.

[2] Berichte XX, 389.

in relativ so guter Ausbeute, dass dieses Verfahren direct als eine Darstellungsmethode benützt werden kann. Der einzige wesentliche Unterschied zwischen dem Verfahren Peter's und Buchka's und dem von mir benützten Wege scheint mir darin zu bestehen, dass die genannten Chemiker die gesammten Flüssigkeiten sofort aufeinander reagiren liessen, während bei meinem durch Eiskühlung unterstützten Verfahren dadurch, dass das Keton stets im Überschusse blieb, die weitere Oxydation der gebildeten Ketoncarbonsäure, wenn auch nicht ganz aufgehoben, so doch bedeutend eingeschränkt wurde.

Oxydation des Acetophenons.

Zu je 12 *g* im Wasser suspendirten Acetophenons, welches aus einem Kahlbaum'schen Präparate durch fractionirte Destillation gewonnen wurde (Sp. 198—200°), wurde allmälig eine Lösung von 32 *g* Kaliumpermanganat und 12 *g* Ätzkali in 1 *l* Wasser aus einem Scheidetrichter tropfenweise unter öfterem Umschütteln des Reactionsgemisches zufliessen gelassen. Dem Mengenverhältnisse war die Gleichung:

$$C_8H_8O + 2KMnO_4 = C_8H_6O_3 + 2MnO_2 + 2KOH$$

zu Grunde gelegt.

Nach Beendigung der Operation, die unter guter Eiskühlung[1] vorgenommen wurde, vergingen noch 3—4 Stunden, bis die grüne Färbung des Manganates verschwunden und die Flüssigkeit farblos war. Die vom ausgeschiedenen Braunstein getrennte Lösung, die durch den Geruch noch unzersetztes Acetophenon verrieth, wurde nach der Neutralisation mit Schwefelsäure auf dem Wasserbade eingeengt.

Die hinreichend abgedampfte Lösung wurde behufs Entfernung des Acetophenons mit Äther einigemale ausgeschüttelt, hierauf von dem in Lösung gehaltenen Äther durch Erwärmen befreit, um nach Zusatz von Schwefelsäure die gebildete, im Wasser schwer lösliche Benzoësäure grösstentheils abscheiden

---

[1] Es wurde nicht nur von Aussen durch Eis gekühlt, sondern es wurden auch von Zeit zu Zeit in die Flasche, die das Keton und das zufliessende alkalische Permanganat enthielt, Eisstücke eingetragen.

zu können. Nach dieser durch Filtration grösstentheils bewirkten Entfernung der Benzoësäure wurde die Flüssigkeit mit Äther bis zur Erschöpfung extrahirt. Die aus heissem Wasser umkrystallisirte Benzoësäure wurde als solche durch ihren Schmelzpunkt (120° C.) und die charakteristische Farbe ihres Ferrisalzes erkannt.

Benzoylameisensäure.

Die im Wasserbade vom Äther befreiten Auszüge gaben intensiv die von Claisen angegebene, auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure und thiophenhältigem Benzol entstehende Rothfärbung, ferner einen gelben krystallinischen Niederschlag mit Phenylhydrazinchlorid, wodurch die Gegenwart der Ketonsäure nachgewiesen erscheint. Da aber noch Benzoësäure zugegen war, so benützte ich zur weiteren Reinigung die Löslichkeit der Benzoësäure in Schwefelkohlenstoff, welcher nur Spuren der Ketonsäure aufzunehmen vermag. Zu diesem Zwecke wurde der Ätherrückstand im Wasser aufgenommen und einigemale mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt. Die wässerige Lösung, vom Schwefelkohlenstoffe vermittelst eines Luftstromes befreit, hinterliess im Vacuum über Schwefelsäure einen Rückstand, der strahligkrystallinisch erstarrte. Die so gewonnene Säure zeigte alle Eigenthümlichkeiten bezüglich des Schmelzpunktes, die Claisen[1] bei der von ihm durch Einwirkung von Salzsäure auf Benzoylcyanid dargestellten Phenylglyoxylsäure beobachtete: Beginn des Erweichens 50—60°, Schmelzpunkt 60—62°. Dass die vorliegende Säure rein war, bewies die im Bleichromatrohre ausgeführte Verbrennung:

0·2624 *gr* Substanz gaben 0·0964 *g* H_2O und 0·6142 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_6O_3$
Wasserstoff	4·09	4·0
Kohlenstoff	63·89	64·0

In weiterer Übereinstimmung mit den Angaben Claisen's fand ich den Schmelzpunkt der aus dem Baryumsalze isolirten Säure bei 65°.

[1] Berichte X. 844.

Behufs Bestimmung der Ausbeute wurde die aus 12 *g* Acetophenon gewonnene Säure gewogen und betrug 3·02 *g*, entsprechend 20% der theoretischen Menge mit Vernachlässigung des unzersetzten und zurückgewonnenen Acetophenons. Bei einem zweiten Versuche, ebenfalls von 12 *g* Keton ausgehend, wurde das Gewicht der gefällten Phenylhydrazon-Benzoylameisensäure als 5·5 *g* bestimmt, entsprechend 3·4 *g* Ketonsäure und einer 22%-igen Ausbeute.

Zur weiteren Identificirung der Säure wurde das Baryumsalz und das Phenylhydrazon dargestellt und analysirt.

Benzoylameisensaures Baryum.

Das Baryumsalz wurde dargestellt durch Neutralisirung einer wässerigen Säurelösung mittels Baryumcarbonates in der Wärme. Das Filtrat schied beim Einengen das Salz in Form kleiner Krystalle ab, die in Übereinstimmung mit der Angabe Claisen's als krystallwasserfrei sich erwiesen.

0·5380 *g* des zwischen Filtrirpapier rasch getrockneten Salzes verloren bei 100° C. 0·0005 *g* von ihrem Gewichte, entsprechend einem Verluste von 0·09%.

Die weitere Analyse ergab:

I. 0·386 *g* des mit geschmolzenem, hierauf gepulvertem $K_2Cr_2O_7$ gemengten, bei 100° C. getrockneten Salzes gaben bei der Verbrennung im Bleichromatrohre 0·0753 *g* H_2O und 0·6265 *g* CO_2.

II. 0·6083 *g* des getrockneten Salzes gaben 0·3298 *g* $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_6H_5.CO.COO)_2Ba$
	I.	II.	
Wasserstoff..	2·17	—	2·29
Kohlenstoff..	44·27	—	44·13
Baryum.....	—	31·87	31·52

Phenylhydrazon der Benzoylameisensäure.

Dieses Condensationsproduct wurde durch Fällung der wässerigen Lösung der Säure mit Phenylhydrazinacetat als ein gelber krystallinischer Niederschlag erhalten, der aus Essigsäure

in langen dünnen Nadeln vom Schmelzpunkte 153—154°, übereinstimmend mit der Angabe Elbers's,[1] auskrystallisirte.

Die Verbrennung lieferte folgende Zahlen:

I. 0·2205 *g* gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat 0·0975 *g* H_2O und 0·5552 *g* CO_2.

II. 0·2447 *g* gaben 0·1115 *g* H_2O und 0·6305 *g* CO_2.

III. 0·3120 *g* lieferten bei der Bestimmung nach Dumas 31·8 cm^3 feuchten Stickstoff bei 17° C. und 754·4 *mm* Barometerstand, entsprechend 0·0366 *g* Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2O_2$
	I.	II.	III.	
Wasserstoff....	4·89	5·06	—	5·01
Kohlenstoff....	70·34	70·24	—	69·9
Stickstoff	—	—	11·73	11·66

Der zweifellose Nachweis der Benzoylameisensäure durch Oxydation des Acetophenons mit kalischem Permanganat macht in erster Linie die von Claus neuerdings wiederholte Behauptung,[2] „dass das Acetophenon unter keinen Umständen durch Kaliumpermanganat zu Glyoxylsäure oxydirt werden könne“, hinfällig. Ebenso ist die eingangs erwähnte Erklärung Buchka's und Irish's, dass das Acetophenon bei der Oxydation gleich nach der Popoff'schen Regel gespalten wird, unhaltbar.

Es liegt nun nahe, zu untersuchen, ob das von Claus aufgestellte Gesetz[3]: „Wenn die fettaromatischen Ketone einen Alkylrest in Orthostellung zur Ketonbindung am Benzolkern angelagert enthalten, dann können dieselben unter geeigneten Umständen zu Ketoncarbonsäuren werden oxydirt“ bei Anwendung von alkalischem Permanganat nicht als zu eng gefasst erscheint.

Der Verlauf der Oxydation des Acetophenons, wie er hier beschrieben wurde, lässt erwarten, dass auch andere halbaromatische Ketone, die nach Claus mit neutralem Kaliumpermanganat in die entsprechenden α-Ketonsäuren nicht über-

[1] Annalen, B. 227, 342.

[2] Journal f. prakt. Chemie, 41, 400.

[3] Ibidem, 41, 399.

geführt werden konnten, mit alkalischem Kaliumpermanganat zu solchen Säuren sich werden oxydiren lassen.

Es wird weiterhin zu prüfen sein, ob auch, wie es bei Anwendung von neutralem Kaliumpermanganat von Claus[1] constatirt wurde, bloss die nicht condensirbaren halbaromatischen Ketone des Überganges zu den entsprechenden Derivaten der Benzoylameisensäure fähig sind, oder ob diese Fähigkeit nicht auch den anderen, condensirbaren, Ketonen dieser Classe zukommt. Zu solchen Versuchen ist umsomehr Anlass geboten, als Buchka und Irish[2] das *p*-Methyltolylketon, von welchem ausgehend Claus und Riedel[3] zwei verschiedene Condensationsproducte dargestellt haben, durch alkalisches Kaliumferricyanid in *p*-Tolylglyoxylsäure zu überführen vermochten, obwohl Claus und Riedel[4] durch neutrales Kaliumpermanganat nur *p*-Toluylsäure, respective Terepthalsäure, gewinnen konnten.

Die geringe Ausbeute, die Buchka und Irish, wie bereits erwähnt wurde, bei der Oxydation von Acetophenon zu Phenylglyoxylsäure constatiren konnten, lässt es wahrscheinlich erscheinen, dass alle durch alkalisches Kaliumferricyanid aus Ketonen darstellbaren Ketoncarbonsäuren sich durch alkalisches Kaliumpermanganat in besserer Ausbeute werden gewinnen lassen. Diesbezügliche Versuche behalte ich mir für die nächste Zeit vor.

Der von Buchka und Irish auf Grund ihrer Arbeiten ausgesprochene Schluss[5] aber, dass „alle gemischten aromatisch-fetten Ketone, wie die entsprechenden Verbindungen der Thiophenreihe bei der Wahl eines geeigneten Oxydationsmittels in die entsprechenden α-Ketoncarbonsäuren überführbar sind", muss schon jetzt eine weitere Verallgemeinerung erfahren, da durch die von mir ausgeführte Überführung des Pinakolins in Trimethylbrenztraubensäure nachgewiesen ist, dass analoge Oxydationsprocesse auch bei gewissen aliphatischen Ketonen stattfinden können.

---

[1] Journal f. prakt. Chemie, 41, 399.

[2] Berichte XX, 1762.

[3] Journal f. prakt. Chemie, 41, 404.

[4] Ibidem, 41, 401.

[5] Berichte XX, 1766.

Zur Frage über die Constitution des Carbonyl-*o*-Amidophenols

von

O. Gressly und **M. Nencki.**

Dieser Körper, auch Oxycarbamidophenol,[1] Oxymethenylamidophenol[2] genannt, wurde zuerst von E. Grönvik[3] durch Destillation von Oxyphenylurethan $CO\left\langle\begin{array}{l}NHC_6H_4OH\\OC_2H_5\end{array}\right.$ dargestellt und unter dem Namen *o*-Oxycarbanil beschrieben. Man kann ihn leicht erhalten durch Zusammenschmelzen von salzsaurem *o*-Amidophenol mit Harnstoff bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung und Umkrystallisiren der Schmelze aus angesäuertem Wasser oder noch besser nach der Vorschrift von R. Schmitt durch Einwirkung von Phosgengas auf trockenes, in Benzol oder Chloroform gelöstes Amidophenol.

Wird das Carbonyl-*o*-Amidophenol mit der äquivalenten Menge Kali in alkoholischer Lösung mit Jodäthyl einige Zeit am Rückflusskühler gekocht, so fällt durch Wasserzusatz der Äthylester von der Zusammensetzung $C_6H_4\left\langle\begin{array}{c}NC_2H_5\\O\end{array}\right\rangle CO$ anfangs als Öl, das in der Kälte krystallinisch erstarrt, aus. Schmelzpunkt 29°. Bei 100° im Rohr mit concentrirter Salzsäure erhitzt, bleibt dieser Ester unverändert, bei 180° dagegen geht er unter Aufnahme von Wasser glatt in Kohlensäure und das Chlorhydrat des Äthyl-*o*-Amidophenols über, entsprechend der Gleichung:

[1] Kalckhoff, Berl. chem. Ber. 1883, S. 1828.

[2] Sandmeyer, Berl. chem. Ber. 1886. S. 2655.

[3] Bull. soc. chim. 1876, T. 25, p. 177.

$$C_7H_4(C_2H_5)NO_2 + H_2O + HCl = (C_6H_4\langle{}^{NHC_2H_5}_{OH} + HCl) + CO_2 \text{ (Bender).}$$

Durch Einwirkung von Imidokohlensäureester auf salzsaures *o*-Amidophenol erhielt Sandmeyer einen dem oben beschriebenen isomeren Ester nach der Gleichung:

$$C_6H_4\langle{}^{OH}_{NH_2HCl} + {}^{C_2H_5O}_{NH}\rangle COC_2H_5 = C_6H_4\langle{}^{O}_{N}\rangle COC_2H_5 + NH_4Cl + C_2H_5OH.$$

Der Ester $C_6H_4\langle{}^{O}_{N}\rangle COC_2H_5$ ist ein eigenthümlich riechendes, bei 225—230° siedendes Öl. Übergiesst man es mit etwa dem gleichen Volumen concentrirter Salzsäure, so entweichen bei geringem Erwärmen Ströme von Chloräthyl und nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von Krystallnadeln des Carbonyl-*o*-Amidophenols, Schmelzpunkt 137°.

Das Carbonyl-*o*-Amidophenol bildet also zwei isomere Äther analog dem Carbostyril und dem Isatin, von welchen auch zwei isomere Äther existiren, in denen das Äthyl einmal am Stickstoff, das andere Mal am Sauerstoff sitzt.

Welche von den beiden möglichen Constitutionsformeln, nämlich $C_6H_4\langle{}^{N}_{O}\rangle C(OH)$ oder $C_6H_4\langle{}^{NH}_{O}\rangle CO$ der wahren Zusammensetzung des Carbonyl-*o*-Amidophenols entspricht, lässt sich, wie Bender[1] glaubt, nicht entscheiden; denn wenn die glatte Entstehung aus dem Lactimäther für die Lactimform spricht, so liegt doch in der Entstehung einer Phenylhydrazinverbindung ein ebenso starkes Argument für die Lactamformel.

Die von Kalckhoff aufgestellte Lactimformel wurde von Sandmeyer bevorzugt. Für die Lactamformel von Bender trat neuerdings ein Schüler R. Schmitt's, St. v. Chełmicki[2] auf,

[1] Berl. chem. Ber. 1886. S. 2951.

[2] Berl. chem. Ber. 1887, S. 177.

welcher, beiläufig gesagt, für das dem Carbonylamidophenol analoge Thiocarbamidophenol die mercaptanartige Formel $C_6H_4\langle{}^{N}_{O}\rangle C(SH)$ bewiesen hat.

Bei den vielfachen Anregungen, welche die medicinische Chemie von der reinen erfährt, hielten wir es für wünschenswerth, die nicht gerade häufige Gelegenheit zu benutzen, einmal der reinen Chemie einen Freundschaftsdienst zu erweisen und auf physiologischem Wege einen Beweis zu Gunsten der einen oder der anderen Formel zu bringen.

Durch die schönen Untersuchungen von Jaffé und Hilbert,[1] sowie Mörner[2] über das Verhalten des Acetanilids (Antifebrin) im Organismus wissen wir darüber Folgendes:

Die Umwandlung des Acetanilids ist bei Herbivoren und Carnivoren verschieden. *a)* Bei Kaninchen wird es unter vollständiger Eliminirung der Acetylgruppe zu Paraamidophenol oxydirt. *b)* Bei Hunden dagegen geht nur ein kleiner Theil in Paraamidophenol über. Der Hauptsache nach geschieht die Umsetzung derart, dass unter gleichzeitiger Oxydation des Anilinrestes zu Orthoamidophenol und der Acetylgruppe zu COOH, zunächst eine Verbindung entsteht von der Zusammensetzung:

$$C_6H_4{}^{(1)HN.COOH}_{(2)OH} \quad \text{(Oxyphenylcarbaminsäure)}$$

welche allerdings in freiem Zustande aus dem Harne nicht isolirt worden ist, da sie höchst wahrscheinlich in freiem Zustande nicht beständig, unter Abspaltung von Wasser sofort in ihr Anhydrid — das Carbonylamidophenol (Orthoxycarbanil) — übergeht. Das Letztere lässt sich aus den mit Salzsäure erhitzten Harnextracten in grossen Mengen isoliren. Das Paraamidophenol und die Oxyphenylcarbaminsäure werden bei Kaninchen und Hunden in Form ihrer Ätherschwefelsäuren: $C_6H_4{}^{.NH_2}_{.O.SO_3H}$ und $C_6H_4{}^{.NH.CO_2H}_{.O.SO_3H}$ oder mit Glycuronsäure gepaart, ausgeschieden

[1] Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 12, S. 295.

[2] Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 13, S. 12.

(Jaffé und Hilbert). *c)* Nach Einführen von Acetanilid in den menschlichen Körper wird ein Theil des Mittels zu Acetylparaamidophenol $C_6H_4\begin{smallmatrix}.NH.COCH_3\\ .OH\end{smallmatrix}$ oxydirt und ebenfalls als Ätherschwefelsäure ausgeschieden (Mörner).

Bekanntlich werden aromatische Substanzen, wenn sie eine Carboxylgruppe enthalten, aus dem Thierkörper entweder unverändert, oder mit Glykocoll gepaart ausgeschieden. Die Homologen des Benzols, aromatische Alkohole, Aldehyde und Säuren werden in der Seitenkette oxydirt und ebenfalls als Carbonsäuren ausgeschieden. Hydroxylirte Verbindungen, zumal wenn sie kein Carboxyl enthalten, also namentlich Phenole, verlassen den Organismus, sei es als Ätherschwefelsäuren oder Paarlinge der Glykouronsäure. Enthält ein Körper weder Carboxyl noch Hydroxyl und findet keine Oxydation der Seitenkette statt, so wird ein Wasserstoff im Benzolkern hydroxylirt, z. B. Benzol wird im Organismus zu Phenol, Indol zu Indoxyl ($C_8H_6N(OH)$), Campher $C_{16}H_{16}O$ zu Campherol $C_{16}H_{15}O(OH)$ oxydirt. Es war daher zu erwarten, dass wenn dem Carbonyl-*o*-Amidophenol die Formel $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}N\\ O\end{smallmatrix}\rangle C(OH)$ zukommt, dasselbe, weil ein Hydroxyl vorhanden, im Organismus nicht weiter oxydirt, sondern mit Schwefelsäure oder Glykouronsäure gepaart ausgeschieden werde. Ist dagegen die Formel von Bender und Chełmicki $\left(C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}NH\\ O\end{smallmatrix}\rangle CO\right)$ die richtige, so muss ein Wasserstoff im Benzolkern hydroxylirt werden, und es war zu erwarten, dass nach Eingabe des Carbonyl-*o*-Amidophenols eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_6(OH)H_3\langle\begin{smallmatrix}NH\\ O\end{smallmatrix}\rangle CO$ im Organismus entstehen wird.

Die an Kaninchen und Hunden angestellten Versuche haben zu Gunsten der Formel von Bender und Chełmicki entschieden.

Carbonyl-*o*-Amidophenol hat eine starke toxische Wirkung. Es sollen an einem andern Orte unsere Versuche hierüber aus-

führlich beschrieben werden. Bei Kaninchen durften tägliche Dosen von 1 *g*, die wir ihnen in Portionen von 0·2—0·3 *g* im Laufe des Tages in den Magen injicirten, nicht überschritten werden. Ein mittelgrosser Hund von 12 *kg* Körpergewicht vertrug 2—3 *g* pro die, ebenfalls in refracta dosi. Nachdem wir etwa 6 *g* des reinen, bei 137° schmelzenden Carbonyl-*o*-Amidophenols[1] an Kaninchen und eine ebensolche Menge an den Hund verfüttert hatten, wurde der jedesmal frisch zum Syrup eingedampfte Harn vereint, mit soviel reiner Salzsäure versetzt, dass die Flüssigkeit 10% HCl enthielt und etwa eine Stunde am Rückflusskühler auf dem Sandbade gekocht. Dieses Verfahren bezweckte nach dem Vorgange von Jaffé und Hilbert die Spaltung der Ätherschwefelsäure, respective Glykouronsäureverbindung des Carbonylamidophenols oder des etwa entstandenen Oxydationsproductes. Nach dem Erkalten wurde die salzsaure Lösung mit Äther ausgeschüttelt, der Rückstand nach Trennung der Ätherschicht mit Alkali übersättigt und von Neuem mit Äther extrahirt. Wir erhielten so zwei Ätherauszüge aus saurem und alkalischem Harn. Beide Extracte hinterliessen nach Abdestilliren des Äthers eine und dieselbe Substanz mit dem Unterschiede, dass aus der alkalischen Lösung durch Äther nur noch wenig davon aufgenommen wurde. Der Körper hatte folgende Eigenschaften:

Nach Abdestilliren des Äthers hinterbleibt er in gelblichen, an der Wand haftenden Krystallkrusten. In kaltem Wasser ist er kaum löslich, leichter in kochendem und wird zweckmässig durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt, wobei er sich beim Erkalten als feines Krystallpulver absetzt, das unter dem Mikroskope aus Aggregaten kleiner, spitzer, rhombischer Prismen besteht. In Alkohol und wässerigen Alkalien ist er leicht löslich, aus letzterer Lösung wird er durch Säuren gefällt. In Äther ist er weniger löslich. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich ohne Veränderung und wird durch Wasserzusatz daraus gefällt. Im Capillarröhrchen erhitzt, schmilzt er nicht, beginnt aber bei 250° sich zu bräunen und ist bei etwa 265° unter Schwärzung

---

[1] Ich verdanke dieses Präparat, sowie auch das Meta- und Paracarbonylamidophenol der Liebenswürdigkeit meines Freundes Dr. C. Kolbe, Inhaber der Salicylsäurefabrik in Radebeul bei Dresden. N.

völlig zersetzt. Sehr charakteristisch ist das Verhalten dieser Substanz gegen wässerige Chlorkalklösung oder Millonsches Reagens. Neutrale wässerige oder alkoholische Lösungen des Körpers geben mit Chlorkalk eine schöne rothe, mit Millonschem Reagens eine purpurrothe Färbung, wobei nach kurzer Zeit sich ein rother Niederschlag bildet. Beide Reactionen sind sehr empfindlich und treten schon in der Kälte ein, wesshalb auch Harn nach Eingabe von Carbonyl-*o*-Amidophenol diese Farbenreaction ebenfalls zeigt. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung der Substanz anfangs grünlich. Die Farbe wird aber bald schmutzigbraun und nach kurzer Zeit setzt sich ein brauner Niederschlag ab. Alle diese Farbenreactionen bleiben aus bei Gegenwart von Mineralsäuren.

Wie die Elementaranalysen ergaben, ist der Körper nach der Formel $C_7H_5NO_3$ zusammengesetzt und durch Hydroxylirung des verfütterten Carbonyl-*o*-Amidophenols entstanden, wesshalb wir ihn Carbonylorthooxyamidophenol nennen wollen. Es ist auch leicht einzusehen, warum wir von den vielen Bezeichnungen für den verfütterten Körper den Namen Carbonyl-*o*-Amidophenol vorgezogen haben.

Das Carbonyl-*o*-Oxyamidophenol wird vom Thierkörper hauptsächlich als Ätherschwefelsäure $= C_6H_3\langle\begin{smallmatrix}NH\\O\end{smallmatrix}\rangle CO$ mit $—O—SO_3H$ (am C_6H_3)

ausgeschieden. So enthielt der Kaninchenharn nach Eingabe des Carbonyl-*o*-Amidophenols in 100 cm^3 nur 0·0018 *g* SO_4H_2 der Salze und 0·1940 *g* Ätherschwefelsäure. Ein geringer Theil geht vielleicht als Glykouronsäurepaarling über, da der Harn, wenn auch wenig, so doch deutlich nach Kochen mit Salzsäure Kupferoxyd in alkalischer Lösung reducirte. Unverändertes Carbonyl-*o*-Amidophenol haben wir weder im Hunde- noch im Kaninchenharn auffinden können, auch dann nicht, als wir versuchsweise den eingedampften Harn in der Kälte mit etwas HCl ansäuerten und mit Äther extrahirten. Der abdestillirte Äther hinterliess nur minimale Mengen eines harzigen Rückstandes.

Nachdem der Körper durch qualitative Proben als schwefel- und chlorfrei sich erwies, wurde behufs der Elementaranalyse das aus Äther abgeschiedene und mit kaltem Wasser gut ausge-

waschene Product zweimal aus heissem Wasser, das erste Mal unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Der Körper krystallisirt wasserfrei. Die lufttrockene Substanz verliert über SO_4H_2 oder bei 110° nichts mehr an Gewicht.

0·189 *g* der so aus Kaninchenharn erhaltenen Substanz gaben 0·3826 *g* CO_2 und 0·0624 *g* H_2O oder 55·20% C und 3·66% H.

0·1969 *g* des gleichen Präparates gaben bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung im Zulkowski'schen Apparate 17·3 cm^3 Ngas bei 18·2° T und 714 *mm* Bst, entsprechend 9·55% N.

0·2318 *g* der auf gleiche Weise aus Hundeharn dargestellten Substanz gaben 0·4698 *g* CO_2 und 0·0776 *g* H_2O oder 55·27% C und 3·71% H.

	Versuch			Die Formel $C_7H_5NO_3$ verlangt
C	55·20%	und 55·27%	C	55·62%
H	3·66	„ 3·71	H	3·31
N	9·55	„	N	9·27

Zu bemerken wäre noch, dass die Ausbeute an Carbonyl-*o*-Oxyamidophenol aus dem Kaninchenharn relativ eine grössere war. Der Grund hievon liegt vielleicht darin, dass von den Kaninchen dieser Körper fast nur als Ätherschwefelsäure ausgeschieden wird, während im Hundeorganismus mehr die Glykouronsäureverbindung gebildet wird. Wenigstens reducirte der Hundeharn stärker alkalische Kupferlösung als wie der des Kaninchens und es ist bekannt, dass die Paarlinge der Glykouronsäure durch Mineralsäuren schwieriger zerlegt werden als wie die Ätherschwefelsäuren. Nach Fütterung von Thieren mit Meta- und Paracarbonylamidophenol, die bei Weitem nicht so giftig wie die Orthoverbindung sind, haben wir bei gleicher Behandlung des Harns aus den Ätherextracten neben wenig Harz nur Spuren von Krystallen erhalten. Die Versuche hierüber sind jedoch nicht abgeschlossen, und wir werden auch auf chemischem Wege die Constitution der beiden Isomeren zu ermitteln suchen.

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden **vier gesonderten Abtheilungen**, welche auch einzeln bezogen werden können:

Abtheilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Krystallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie und Reisen.

Abtheilung II. a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abtheilung II. b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abtheilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Manuscripte voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichniss ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung F. Tempsky (Wien, I., Tuchlauben 10) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: „Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften“ herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 5 fl. oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 1 fl. 50 kr. oder 3 Mark.

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCIX. BAND. VII. HEFT.

Jahrgang 1890. — Juli.

(Mit 1 Textfigur.)

ABTHEILUNG II. b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

WIEN, 1890.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI F. TEMPSKY,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

INHALT

des 7. Heftes Juli 1890 des XCIX. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCIX. Band. VII. Heft.

ABTHEILUNG II. b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

XVI. SITZUNG VOM 3. JULI 1890.

Der Secretär legt das erschienene Heft I—III (Jänner bis März 1890) des 99. Bandes, Abtheilung II. a. der Sitzungsberichte, ferner das Heft V (April 1890) des XI. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. Adolf Weiss in Prag übersendet eine Arbeit des Herrn Wilhelm Sigmund: Über fettspaltende Fermente im Pflanzenreiche."

Das c. M. Herr Hofrath Prof. Ernst Ludwig in Wien übersendet eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit von Dr. Richard Kerry und stud. med. S. Fraenkel, betitelt: „Die Einwirkung der Bacillen des malignen Oedems auf Kohlehydrate."

Herr Dr. K. Anton Weithofer übersendet eine in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Alfred Rodler ausgeführte Arbeit, betitelt: „Die Wiederkäuer der Fauna von Maragha."

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Zur Theorie der Dampfspannung", von Dr. Gustav Jäger in Wien.
2. Beiträge zur Kenntniss der brasilianischen Provinz *São Paulo*", von Prof. Dr. F. W. Dafert aus Campinas (Brasilien).

Das w. M. Herr Prof. J. Loschmidt überreicht eine Arbeit aus dem physikalisch-chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien von Julius Miesler, unter dem Titel: „Quan-

titativ-photographische Untersuchungen über elektrische Oscillationen."

Der c. M. Herr Prof. A. Schrauf in Wien überreicht eine Mittheilung: „Über Metacinnaberit von Idria".

Herr Dr. J. Holetschek, Adjunct der k. k. Universitäts-Sternwarte, überreicht eine Abhandlung: „Über den scheinbaren Zusammenhang der heliocentrischen Perihellänge mit der Perihelzeit der Kometen."

Herr Dr. Gustav Kohn, Privatdocent an der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung: „Über eine neue Erzeugungsart der Flächen dritter Ordnung."

Herr Prof. E. Lippmann in Wien überreicht eine Arbeit des Herrn Alfred Klauber: „Über Xylylhydrazin".

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

D'Engelhardt, B., Observations Astronomiques. IIème Partie. Dresde, 1890; 4°.

Über eine quantitative Reaction des Lignins

von

Rudolf Benedikt und **Max Bamberger.**

(Mit 1 Textfigur.)

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juni 1890.)

In Fortsetzung der Untersuchungen über die Methylzahlen[1] der ätherischen Öle[2] und Harze[3] haben wir auch Holz der Methoxylbestimmungsmethode S. Zeisel's unterworfen und dabei beobachtet, dass alle Holzgattungen einen reichlichen Niederschlag von Jodsilber liefern.

Die Zusammensetzung des Alkyljodides, welches durch Kochen von Holz mit Jodwasserstoffsäure entwickelt wird, wurde in folgender Weise ermittelt.

In den 1 *l* fassenden Kolben *A* (Fig. 1) wurden 40 *g* bei 100° getrocknete Buchenholzspäne mit 500 cm^3 einer mit 8% Essigsäureanhydrid versetzten, vorher am Rückflusskühler ausgekochten Jodwasserstoffsäure von 1·70 specifischem Gewicht übergossen.

In den Kolben war mittelst Kautschukstopfens ein zweimal gebogenes Rohr eingesetzt, dessen langer aufsteigender Schenkel von einer verkehrt stehenden, tubulirten Glocke *B* umgeben war. Oberhalb des Glockenrandes war das Rohr schwach nach abwärts gebogen, um dann mit einer zweiten Biegung in seinen senkrecht nach abwärts gerichteten Schenkel überzugehen. Dieser letztere war in einen Liebig'schen Kühler eingesetzt. Das

---

[1] Chemiker Ztg. 13, 872.

[2] Chemiker Ztg. 14, 1087.

[3] Monatshefte für Chemie. 11, 84.

Destillat wurde in dem kleinen Scheidetrichter *D* aufgefangen. *C* wurde mit kaltem Wasser gekühlt, während wir nach *B* zur Regulirung der Destillation bald kaltes, bald lauwarmes Wasser einfliessen liessen. Sobald man den Inhalt von *A* durch Erwärmen im Ölbade zum schwachen Sieden gebracht hatte, beobachtete man die Condensation von Öltropfen im aufsteigenden Schenkel des Rohres, welche in dessen unterem Theile durch Jod purpurn gefärbt, im oberen aber ganz farblos erschienen. Das Sieden und die Temperatur des Wassers in *B* wurden nun derart regulirt, dass sich nur vollständig farblose Tropfen in dem mittleren, schwach nach abwärts geneigten Theile des Rohres condensirten und sich ein ebenfalls farbloses Destillat in *D* ansammelte.

Fig. 1.

Als nach $^1/_2$ stündigem Erhitzen nichts mehr überging, wurde das Destillat mit wenig Wasser geschüttelt und das schwere Öl in ein gewogenes Fläschchen abgelassen. Wir erhielten 4 *g* Destillat aus 40 *g* Holz, d. i. 10%.

Die Flüssigkeit wurde über Chlorcalcium getrocknet und durch Bestimmung des Siedepunktes, der Dampfdichte und des Jodgehaltes als nahezu reines Methyljodid erkannt.

Die Ausbeute an Methyljodid nach dem beschriebenen Verfahren kann naturgemäss keine quantitative sein, da man durch Verdampfung beträchtliche Verluste erleidet und der Apparat mit dem Dampf des Jodides erfüllt bleibt. Bei der Methoxylbestimmung gaben die getrockneten Späne die Methylzahl 26·2, entsprechend einer Ausbeute von 24·8% Methyljodid, während wir nur 10% erhielten.

Es war nun zunächst die Frage zu entscheiden, welcher Bestandtheil des Holzes Methoxylgruppen enthält, oder richtiger, welcher Bestandtheil mit Jodwasserstoffsäure gekocht, unter Bildung von Methyljodid zerfällt.

Der Versuch hat zunächst ergeben, dass reine Cellulose, wie gereinigte Baumwolle, Filtrirpapier, kein Methyljodid liefert. Aus technischer Sulfitcellulose konnte noch eine geringe Menge gewonnen werden, entsprechend der Methylzahl 3·4 oder 2·8% Methyljodid. Doch stammt auch diese geringe Menge jedenfalls nicht aus der Holzcellulose selbst, sondern aus Substanzen, welche durch das Sulfitverfahren nicht vollständig entfernt worden waren.

Wir haben ferner eine ganze Reihe verschiedener Hölzer mit Wasser ausgekocht, getrocknet und sodann tagelang erst mit Alkohol, dann mit Äther extrahirt. Die extrahirten Hölzer wiesen dieselben Methylzahlen auf, wie die nicht extrahirten.

Die Methylzahl ist somit unzweifelhaft jenen Bestandtheilen des Holzes zuzuschreiben, welche man unter dem Namen Lignin zusammenfasst. Das nach Wheeler und Tollens[1] bereitete Holzgummi ist schon an der Methylzahl betheiligt, jedoch jedenfalls in geringerem Masse als der Rest des Lignins, indem dasselbe die Methylzahl 13·6, das zu seiner Bereitung verwendete Buchenholz aber 26·2 aufwies.

Coniferin, Coniferylalkohol und Vanillin können an der Methylzahl wohl nur in geringem Masse betheiligt sein. Denn abgesehen davon, dass die methylliefernde Substanz durch Wasser, Alkohol und Äther nicht extrahirt wird, müsste ein Holz, welches die Methylzahl 30 zeigt, das heisst 3% Methyl liefert, 76% Coniferin oder 36% Coniferylalkohol, oder endlich 30% Vanillin enthalten, wenn die Methylzahl einer dieser Substanzen allein zugeschrieben würde.

Man wird demnach nicht fehlgehen, wenn man die Methylzahlen als ein Mass für den Ligningehalt von Hölzern und Pflanzenfasern ansieht, und in diesem Sinne haben wir eine Reihe von Holzgattungen und Gespinnstfasern untersucht. Die gefundenen Zahlen haben vorläufig natürlich nur relativen Werth, da wir die Methylzahl des reinen Lignins nicht kennen.

[1] Liebig's Annalen. 254, 304.

Schulze[1] hat den Ligningehalt verschiedener vegetabilischer Producte aus dem Gewichtsverluste berechnet, welchen dieselben bei der Maceration mit Kaliumchlorat und Salpetersäure erleiden.

Nimmt man den von Schulze für die Eiche gefundenen Ligningehalt von 54·1% als richtig an und berücksichtigt man, dass Eichenholz die Methylzahl 28·6 hat, so kommt dem reinen Lignin die Methylzahl 52·9 zu.

Die mit dieser hypothetischen Methylzahl des Lignins berechneten Ligningehalte der Nussschale und einiger Hölzer sind in der untenstehenden Tabelle mit den Zahlen verglichen, welche Schulze gefunden hat.

Material	Methylzahl im Mittel	Ligningehalt	
		nach Benedikt und Bamberger	nach Schulze
Nussschalen . . .	37·4	70·0	65·9
Steineiche	28·6	54·1	54·1
Erle	28·9	54·6	52·0
Weissbuche . . .	26·4	49·9	51·6
Akazie	24·2	45·9	47·0
Kiefer	21·3	40·3	42·0

Zwischen den von Schulze und von uns gefundenen Werthen ist sicher eine gewisse Übereinstimmung, namentlich in Bezug auf die Reihenfolge der Abnahme des Ligningehaltes, nicht zu verkennen.

Die Methoxylbestimmung wurde mittelst des von Benedikt und Grüssner[2] beschriebenen Apparates[3] mit 0·3—0·6 *g* des fein geraspelten, lufttrockenen Holzes vorgenommen und gleichzeitig eine Wasserbestimmung durch Trocknen bei 100° ausgeführt. Für die Beistellung der Holzproben sind wir Herrn Prof. Guttenberg zu grösstem Danke verpflichtet. Herr Prof.

[1] Chem. C. B. 1857, 321.

[2] Chemiker Ztg. 13, 872.

[3] Zu beziehen durch W. J. Rohrbeck's Nachfolger, Wien, I., Kärntnerstrasse 59.

Godeffroy hatte die Güte, uns seine Sammlung von zur Papierfabrication bestimmten Holzschliffproben zur Verfügung zu stellen.

Es mag noch daran erinnert werden, dass wir unter Methylzahl den Gehalt einer Substanz an durch Jodwasserstoffsäure abspaltbarem Methyl, ausgedrückt in Zehntelprocenten, verstehen. Um bei den Hölzern constante Methylzahlen zu erhalten, ist es nothwendig, das Kühlwasser auf 80—90° C. zu erhalten, indem neben Methyljodid noch eine geringe Menge einer höher siedenden Substanz überzugehen scheint.

Zur Erläuterung der untenstehenden Tabelle sei noch Folgendes bemerkt.

Die Methylzahlen der sämmtlichen bisher untersuchten Holzgattungen liegen zwischen 20—31 (auf getrocknetes Holz bezogen).

Die Methylzahlen einer und derselben Holzgattung zeigen meist nur geringe Abweichungen. Die grössten Differenzen für Stammholz sind bisher bei der Rothbuche und beim Wallnussbaum beobachtet.

Die mit Wasser, Alkohol und Äther extrahirten Hölzer geben nahezu dieselben Methylzahlen wie die nicht extrahirten.

Das Holz aus der Nähe der Stammesachse ist reicher an Lignin als das der jüngeren Jahresringe (vergl. Nr. 19 und 20), der Ast meist reicher als der Stamm (Nr. 13 und 14).

Zur endgiltigen Feststellung der Grenzen, innerhalb welcher sich die Methylzahlen der einzelnen Hölzer bewegen, ist für jedes Holz noch eine grössere Reihe von Versuchen nothwendig. Sobald ganz verlässliche Mittelwerthe gewonnen sind, wird es namentlich möglich sein, den Holzstoffgehalt von Papier nach vorausgegangener mikroskopischer Untersuchung aus der Methylzahl zu berechnen. Wir behalten uns die einschlägigen Versuche vor.

Wie ein Vergleich der unter Nr. 52 bis 54 angeführten Werthe ergibt, werden die Methylzahlen vielleicht auch einigen Aufschluss bei der Untersuchung von Kohlen liefern, indem sie Anhaltspunkte darüber geben können, wie weit der Process der Carbonisirung vorgeschritten ist. Ein Lignit von Wolfsberg (Nr. 52) hat dieselbe Methylzahl wie Holz, Braunkohle aus Grünlass nur 2·7, Steinkohle liefert kein Methyljodid.

Wir gedenken unsere Versuche auch in dieser Richtung fortzusetzen.

Endlich dürfte die Methode nach einer freundlichen Mittheilung des Herrn Dr. E. Meissl zur Untersuchung der Rohfaser bei der Futtermittelanalyse wesentliche Dienste leisten.

Herrn Leo Ehmann, welcher uns bei der Ausführung der angeführten Bestimmungen auf das Eifrigste unterstützt hat, sagen wir unseren besten Dank.

Nr.	Namen des Holzes, respective Vorbereitung desselben	Stammpflanze	Wassergehalt in Procenten	Methylzahl	
				lufttrocken	bei 100° getrocknet
1	Ahorn, Stamm	*Acer pseudoplatanus* L.	10·38	27·5	30·6
2	Ahorn, Stamm, extrahirt	„ „ „	—	—	30·5
3	Ahorn, Holzschliff vom Stamm	„ „ „	6·78	28·5	30·6
4	Akazie, Holzschliff vom Ast	*Robinia pseudoacacia* L.	9·73	21·4	23·7
5	Akazie, Holzschliff vom Ast, extrahirt	„ „ „	7·99	22·6	24·5
6	Birke, Stamm, dreijährig	*Betula alba* L.	16·04	21·6	25·7
7	Birnbaum, Stamm	*Pyrus communis* L.	10·18	28·8	32·1
8	Eiche, Stamm	*Quercus pedunculata* Ehrh.	10·02	25·8	28·6
9	Eiche, Stamm	„ „ „	8·49	24·1	26·3
10	Erle, Stamm	*Alnus glutinosa* Gärt.	9·08	26·3	28·9
11	Esche, Stamm	*Fraxinus excelsior* L.	8·56	24·8	27·1
12	Esche, Holzschliff vom Stamm	„ „ „	10·06	24·2	26·9
13	Esche, Holzschliff vom Stamm, extrahirt	„ „ „	10·36	23·9	26·6
14	Esche, Holzschliff vom Ast	„ „ „	10·32	27·1	30·2
15	Esche, Holzschliff vom Ast, extrahirt	„ „ „	7·29	27·0	29·1
16	Fichte, Stamm	*Abies excelsa* D. C.	7·72	19·9	21·5
17	Fichte, Stamm	„ „ „	10·34	20·2	22·5
18	Fichte, Stamm	„ „ „	9·72	21·6	23·9
19	Fichte,[1] aus dem Centrum des Stammes	„ „ „	12·06	22·7	25·9

[1] Siebzigjährig.

Nr.	Namen des Holzes, respective Vorbereitung desselben	Stammpflanze	Wassergehalt in Procenten	Methylzahl lufttrocken	Methylzahl bei 100° getrocknet
20	**Fichte**,[1] aus den jüngsten Jahresringen	*Abies excelsa* D. C.	10·49	20·8	23·2
21	**Fichte**, Holzschliff vom Stamm	„ „ „	11·04	21·0	23·6
22	**Föhre**, Holzschliff vom Stamm	*Pinus sylvestris* L.	9·62	20·4	22·5
23	**Kiefer**, Stamm	*Pinus Laricio* Poir.	10·08	18·6	20·5
24	**Kiefer**, Stamm	„ „ „	8·65	19·4	21·2
25	**Kirschbaum**, Stamm	*Prunus avium* L.	9·28	21·6	23·8
26	**Lärche**, Stamm	*Larix europaea* D. C.	11·21	17·7	19·9
27	**Lärche**, Stamm	„ „ „	9·31	24·3	26·8
28	**Linde**, Stamm	*Tilia parvifolia* Ehrh.	7·50	23·7	25·6
29	**Mahagoni**, Stamm	*Swietenia Mahagony* L.	9·46	24·1	26·6
30	**Nussbaum**, Stamm	*Juglans regia* L.	9·32	20·6	22·7
31	**Nussbaum**, Holzschliff vom Stamm	„ „ „	6·70	25·1	26·9
32	**Pappel**, Holzschliff vom Stamm	*Populus alba* L.	6·73	24·2	25·9
33	**Rothbuche**, Stamm	*Fagus silvatica* L.	9·82	27·3	30·2
34	**Rothbuche**, Stamm	„ „ „	7·40	24·3	26·2
35	**Rothbuche**, Holzschliff vom Stamm	„ „ „	9·65	24·4	27·0
36	**Rusten**, Stamm	*Ulmus campestris* L.	10·29	26·2	29·2
37	**Rusten**, Holzschliff vom Ast, extrahirt	„ „ „	8·42	25·2	27·5
38	**Tanne**, Stamm	*Abies pectinata* D. C.	8·40	22·5	24·5
39	**Weide**, Stamm	*Salix alba* L.	7·67	21·4	23·1
40	**Weissbuche**, Stamm	*Carpinus Betulus* L.	8·87	24·3	26·6
41	**Schwedisches Filtrirpapier**	—	—	0·0	0·0
42	**Baumwolle** (Brunns'sche)	—	—	0·0	0·0
43	**Sulfitcellulose**	—	8·01	3·2	3·4
44	**Flachs**, ungebleicht	*Linum usitatissimum* L.	—	0·0	0·0
45	**Hanf**, ungebleicht	*Cannabis sativa* L.	8·99	2·7	2·9
46	**Chinagras**, ungebleicht	*Böhmeria nivea* Gaud.	8·55	0·6	0·7

[1] Siebzigjährig.

Nr.	Namen des Holzes, respective Vorbereitung desselben	Stammpflanze	Wassergehalt in Procenten	Methylzal	
				lufttrocken	bei 100° getrocknet
47	Jute, ungebleicht	*Corchorus capsularis*	10·06	16·8	18·
48	Kork	*Quercus suber* L.	4·47	23·0	24·
49	Kork	„ „ „	4·50	23·6	24·
50	Nussschalen	*Juglans regia* L.	9·34	33·9	37·
51	Holzgummi nach Wheeler und Tollens	—	—	—	13·
52	Lignit, Wolfsberg	—	9·71	22·1	24·
53	Braunkohle, Grünlass bei Elbogen	—	2·97	2·6	2·
54	Steinkohle, England . . .	—	0	0·0	0·

Über die Einwirkung der Bacillen des malignen Oedems auf Kohlehydrate

(I. Mittheilung)

von

Richard Kerry und **Sigmund Fränkel.**
Dr. med. et phil. *Stud med.*

Aus dem Laboratorium für medicinische Chemie der k. k. Universität in Wien.

Im Anschlusse an die Untersuchung von Kerry über die Eiweisszersetzung durch die Bacillen des malignen Oedems[1] haben wir die Einwirkung der Oedembacillen auf Kohlehydrate der Untersuchung unterzogen und wollen wir vorerst über die Einwirkung auf Traubenzucker berichten.

Die Kolben, welche je 150 *g* wasser- und aschenfreien amerikanischen Traubenzucker[1] (Trommsdorf), 7·5 *g* Pepton, 15 *g* Fleischextract (Kemmerich) und 75 *g* schwach geglühtes Calciumcarbonat in 3 *l* Wasser enthielten, wurden sorgfältig sterilisirt, in bereits beschriebener[2] Weise geimpft und nach Vertreibung der Luft durch Kohlensäure bei Bruttemperatur gehalten.

Die Versuche wurden nach 10, 14 und 20 Tagen unterbrochen. Während des Versuches war die Gasentwicklung sehr schwach. Nach Unterbrechung desselben reagirte die Flüssigkeit schwach sauer und roch deutlich nach Käse.

---

[1] Der Zucker wurde auf Äthylalkohol geprüft und frei davon befunden.

[2] Über die Zersetzung des Eiweisses durch die Bacillen des malignen Oedems. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. in Wien. Bd. 98, Abth. 3. 1889.

Bei der Verarbeitung hat sich folgende Methode als die zweckmässigste erwiesen: Die Flüssigkeit wurde zur Fällung des gelösten Kalkes mit Oxalsäure versetzt, vom oxalsauren Kalke abfiltrirt und das Filtrat destillirt. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis die übergehende Flüssigkeit mit Jod und Kalilauge die Jodoformreaction nicht mehr gibt und nicht mehr sauer reagirt. In das Destillat gehen flüchtige Säuren und Alkohole über. Zur Trennung dieser Substanzen wird es mit Baryumcarbonat bis zur neutralen Reaction versetzt und abermals destillirt. Es genügt behufs Gewinnung der Alkohole ein Drittel des ursprünglichen Volums abzudestilliren, umsomehr, als die Hauptmenge der Alkohole schon mit den ersten Cubikcentimetern übergeht.

Aus diesem Destillate wurden durch wiederholtes Aussalzen mit vorher geglühtem kohlensaurem Kalium und Destilliren endlich wenige Cubikcentimeter eines Alkohols gewonnen, welcher über Calcium- und Baryumoxyd, getrocknet bei 77·4°, überging.

Die Reactionen mit Benzoylchlorid, mit Schwefelsäure und essigsaurem Salze, der Aldehydgeruch und die Grünfärbung bei der Oxydation mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure deuteten auf Äthylalkohol. Zum Schlusse gelang es, die Oxydation bis zur Essigsäure durchzuführen. Die geringe Menge des gewonnenen Silbersalzes reichte für eine quantitative Analyse nicht aus, jedoch erhielten wir mit dem Salze die bekannte Rothfärbung durch Eisenchlorid. Nach diesen Reactionen und dem Siedepunkte[1] ist es daher zweifellos, dass der bei dieser Gährung gefundene Alkohol Äthylalkohol war.

Die Lösung der an Baryum gebundenen flüchtigen Säuren wurde zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit heissem Alkohol wiederholt aufgenommen und nach wiederholtem Umkrystallisiren der fractionirten Krystallisation unterzogen. Bei der Analyse ergaben 0·3062 *g* Barytsalz 0·2363 *g* schwefelsauren Baryt, entsprechend 45·37% Ba. Buttersaures Baryum verlangt 44·05% Ba. Die flüchtige Säure ist daher Buttersäure, als welche sie auch durch den Geruch erkannt werden konnte.

Der Rückstand von der ersten Destillation enthält die nicht flüchtigen Säuren; er wurde zur weiteren Untersuchung zum

[1] Reiner Aethylalkohol siedet bei 760 *mm* bei 78·4° (Mendelejew).

Syrup eingedampft. In der Kälte krystallisirte dann die im Überschusse zugesetzte Oxalsäure heraus. Um die Oxalsäure sicher völlig herauszuschaffen, haben wir den von der auskrystallisirten Oxalsäure abgesaugten Syrup mit Baryumcarbonat bis zur Neutralisation versetzt und vom unlöslichen oxalsauren Baryt abfiltrirt. Das Filtrat wurde mit Schwefelsäure zerlegt und mit Äther aufgenommen. Nach dem Abdestilliren derselben blieb ein sauer reagirender Syrup zurück, welcher die Uffelmann'sche Reaction auf Milchsäure gab und daher mit kohlensaurem Zink gekocht wurde. Das gebildete Zinksalz wurde öfter umkrystallisirt und zum Schlusse der fractionirten Krystallisation überlassen.

Die erste Fraction erwies sich nach folgenden Zahlen als reines gährungsmilchsaures Zinksalz:

0·9827 *g* lufttrockenes Salz verliert bei 115° getrocknet 0·1791 *g*, entsprechend 18·22% Krystallwasser. Gährungsmilchsaures Zink enthält 18·18% Krystallwasser.

1·6947 *g* des Salzes ergab nach dem Glühen 0·4655 *g* ZnO, entsprechend 27·47%.

Gährungsmilchsaures Zink verlangt 27·27% ZnO. Dieses Salz zeigte im Lipich'schen Apparate geprüft, keine Drehung der Polarisationsebene.

Die zweite Fraction erwies sich als eine Mischung von gährungsmilchsaurem mit fleischmilchsaurem Salze.

0·3793 lufttrockenes Salz verliert bei 115° getrocknet 0·0669 *g*, entsprechend 17·64% Krystallwasser. Gährungsmilchsaures Salz enthält 18·18%, fleischmilchsaures 12·91% Krystallwasser. Das Salz drehte die Polarisationsebene schwach nach links. Auch dies spricht für die Beimengung einer geringen Menge fleischmilchsauren Salzes, welches aber aus der Fleischmilchsäure im Fleischextracte Kemmerich stammt. Wir gewannen nämlich aus 15 *g* Fleischextract Kemmerich (die von uns verwendete Menge) nach unserer Bestimmung 0·1932 Zinksalz (lufttrocken). Es folgt daraus, dass die von uns verwendeten Bacillen weder Paramilchsäure bilden, noch dieselbe angreifen.

Der Versuch wurde schliesslich auch in der Weise angestellt, dass wir die Bacillen auf milchsaures Natron einwirken liessen, in der Hoffnung, in der Milchsäure die Quelle des Äthylalkohols zu finden. Bei der oben angeführten Verarbeitung ergab das erste

Destillat allerdings die Lieben'sche Jodoformreaction, es gelang uns jedoch nicht, Alkohol in genügender Menge abzuscheiden. Auch die Menge der gefundenen Fettsäure, 0·1924 Baryumsalz, war im Vergleiche zur verwendeten Milchsäure zu gering, als dass wir sichere Schlüsse ziehen könnten.

Äthylalkohol als Gährungsproduct von Spaltpilzen wurde zuerst von Fitz[1] gefunden. Fitz hat bei der Vergährung von Glycerin, glycerinsaurem Kalke, Weinsäure, Apfelsäure mit Mischculturen aus Kuhexcrementen und aus „nicht abgekochtem Heuwasser" Äthylalkohol aufgefunden. Aus Mannit konnte er mittelst einer Reincultur seines mit unseren Bacillen nicht identischen, von ihm *Bacillus butylicus* genannten Gährungserregers ebenfalls Äthylalkohol vorfinden.

Aus Traubenzucker und als Product sicher anaërober Gährung mit Reinculturen neben Milchsäure wurde unseres Wissens Äthylalkohol noch nicht gefunden.

Vergleichen wir unsere Resultate mit denen einer ähnlichen Untersuchung von Nencki und Sieber,[2] so ist es auffallend, dass diese Forscher mit ihren Bacillen nur Butylalkohol erhielten, während wir nur Äthylalkohol gefunden haben. Diese Differenz zwischen unseren und den Resultaten dieser ausgezeichneten Forscher lässt nur die eine Erklärung zu, dass die „anaërobe Gährung" nicht gleichartig abläuft, sondern je nach der Individualität des Gährungserregers verschieden in den Stoffwechselproducten ist, so dass es nicht angeht, von einer anaëroben Gährung schlechtweg zu sprechen. Auch die Resultate einer kürzlich erschienenen Untersuchung von Kitasato und Weyl[3] fordern diese Auffassung.

Wir beabsichtigen in Kürze weitere Mittheilungen über Kohlehydratgährungen zu machen.

---

[1] Siehe Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, 1873, 1875, 1877, 1878, 1879, 1880, 1882, 1883, 1884.

[2] M. Nencki und N. Sieber, Über die Bildung der Paramilchsäure durch Gährung des Zuckers. Monatshefte für Chemie. X.

[3] Kitasato und Weyl, Zeitschr. für Hygiene, VIII. Bd., 404.

XVII. SITZUNG VOM 10. JULI 1890.

Der Secretär legt das erschienene Heft I—III (Jänner bis März 1890) des 99. Bandes, Abtheilung I der Sitzungsberichte vor.

Das c. M. Herr Prof. Rich. Maly in Prag übersendet eine Abhandlung, betitelt: „Einfache Umwandlung von Thioharnstoff in Harnstoff“.

Von Dr. Gejza Bukowski ist ein dritter Reisebericht aus Kleinasien, ddo. Smyrna, am 27. Juni 1890 eingelangt.

Herr Prof. Dr. J. Gerstendörfer am k. k. Obergymnasium in Mies (Böhmen) übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: „Die Mineralien von Mies“.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit von Alfons Spitzer: „Über Tetramethylphloroglucin“.

Das w. M. Herr Prof. C. Toldt überreicht eine Abhandlung von Prof. Dr. M. Holl in Graz „Über die Reifung der Eizelle des Huhns“.

Das c. M. Herr Prof. Franz Exner überreicht eine Abhandlung, betitelt: „Beobachtungen über atmosphärische Elektricität in den Tropen.“ (II.)

Herr Prof. Dr. Karl Exner in Wien überreicht eine Abhandlung: „Über die polarisirende Wirkung der Lichtbeugung“. (I. Mittheilung.)

Herr Dr. Gottlieb Adler, Privatdocent an der k. k. Universität in Wien, überreicht eine vorläufige Mittheilung: „Über die Energie magnetisch polarisirter Körper von veränderlicher Magnetisirungszahl“.

Herr Dr. S. Zeisel überreicht folgende zwei Abhandlungen: 1. „Neue Beobachtungen über Bindungswechel bei Phenolen“, von J. Herzig und S. Zeisel. (V. Mittheilung.) „Die Aethylirung des Resorcins.“ 2. „Neue Beobachtungen über Bindungswechsel bei Phenolen“, von J. Herzig und S. Zeisel. (VI. Mittheilung). „Die Aethylirung des sym. m. Orcins.“

Herr Dr. Josef Schaffer, Privatdocent und Assistent am histologischen Institute der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung: „Über Roux'sche Canäle in menschlichen Zähnen.“

Einfache Umwandlung von Thioharnstoff in Harnstoff

von

Richard Maly in Prag.
c. M. k. Akad.

Harnstoff und Thiocarbamid, denen man in der Regel eine analoge Constitution zuschreibt, liessen sich bisher nicht in einfacher Weise in einander überführen.

Vor ein paar Jahren haben auf meine Veranlassung die Herren Erhardt und v. Kutschig Harnstoff mit Pentasulfid behandelt, um zu sehen, ob sich der Sauerstoff so durch Schwefel ersetzen liesse. Dies gelang nicht, denn die Einwirkung, die mit bedeutenderer Wärmeentwicklung begleitet ist, führt zu einem die Biuretgruppe enthaltenden Körper, den v. Kutschig[1] seinerzeit näher beschrieben hat.

Dass auch umgekehrt Thioharnstoff sich nicht einfach zu Harnstoff entschwefeln lässt, ist bekannt, denn der Fall hat seine Geschichte.

Reynolds, als er die schöne Entdeckung[2] des Thioharnstoffs gemacht hatte, wies auf die Leichtigkeit hin, mit welcher der neue Körper seinen Schwefelgehalt an Silber oder andere Metalle in neutraler oder alkalischer Lösung abgibt; er erhielt aus dem Filtrat vom Schwefelsilber einen zerfliesslichen Körper, der Liebig's Probeflüssigkeit weiss fällte und fast wie selbstverständlich für Harnstoff gehalten wurde, was er aber, wie wir heute wissen, doch nicht war.

Reynolds fügte übrigens damals hinzu: „Das Interesse, welches sich vom physiologischen Standpunkt aus, an die Um-

[1] Monatshefte für Chemie, 9, 406.

[2] Lieb. Ann., 150, 236, 1869.

wandlung des neuen schwefelhältigen Harnstoffs in die bekannte Sauerstoffverbindung knüpft, ist so gross, dass ich hierüber noch besondere Untersuchungen anzustellen beabsichtige."

Inzwischen aber erhielt A. W. Hofmann,[1] welcher bei 100° den Thioharnstoff entschwefelte, Dicyandiamid und hielt dieses für das nächste directe Entschweflungsproduct, welche unrichtige Angabe dann von Baumann[2] und von Volhard[3] weiter corrigirt wurde, indem sie zeigten, dass man bei vorsichtiger Arbeit, d. h. bei Vermeidung höherer Temperatur und Vermeidung von Alkaliwirkung kein Dicyandiamid sondern Cyanamid in verhältnissmässig so glatter Reaction erhält, dass man diesen Körper jetzt immer nur aus Thioharnstoff darstellt.

Gemeiner Harnstoff entsteht also aus Thioharnstoff durch Entschwefeln mit den Oxyden der schweren Metalle nicht.

Ich habe eine Reaction gefunden, durch welche Thioharnstoff einfach und glatt bei gewöhnlicher Temperatur und in neutraler Lösung in Harnstoff umgewandelt werden kann.

Dieselbe beruht darauf, dass man zu einer kalten wässerigen Lösung von Thioharnstoff eine solche von Kaliumpermanganat hinzufügt, solange sie entfärbt wird. Dabei wird der Schwefel als Schwefelsäure herausgeholt, welche mit dem Kalium des Permanganats geradeauf neutrales schwefelsaures Kali gibt, während der Schwefel selbst durch Sauerstoff ersetzt wird, was sich am einfachsten so ausdrücken lässt:

$$CH_4N_2S+4O = CH_4N_2O+SO_3$$

Ich will einen solchen Versuch, von denen mehrere gemacht wurden, beschreiben.

15 *g* reiner Thioharnstoff wurden in Wasser gelöst und allmählig mit einer Lösung von 60 *g* $KMnO_4$ versetzt. Man beobachtet sofortige Entfärbung sowie Bildung von Braunstein, und kühlt, wenn die Temperatur sich etwas steigert, durch Einstellen in kaltes Wasser ab. Nach einigen Stunden war alles eingetragen und entfärbt, aber Proben der überstehenden klaren Flüssigkeit gaben noch mit Silbernitrat und Ammoniak starke Schwärzung,

[1] Berlin. chem. Ber., 2, 606.
[2] Daselbst 6, 1376.
[3] Daselbst 7, 100.

während sie mit Sublimatlösung und Kalilauge (wie dies Thioharnstoff thut) keine Schwärzung mehr gaben. Mit Quecksilbernitrat entstand ein voluminöser, weisser, in Kochsalz löslicher Niederschlag und Barytsalz zeigte reichliche Bildung von Schwefelsäure an.

Es wurde nun noch weiter Permanganat in 1% iger Lösung und kleineren Portionen solange hinzugefügt, bis das Filtrat blassroth blieb. Auch diese Färbung verschwand dann nach einigem Stehen wieder, aber doch gegenüber früher so langsam, dass der Permanganatzusatz abgebrochen wurde. Die Reaction mit Silbersalpeter und Ammoniak, die früher noch stark eintrat, war nun ganz schwach.

Bis zu diesem Stadium waren noch $11 \cdot 5\,g$, also im Ganzen zur Oxydation von $15\,g$ Thioharnstoff $71 \cdot 5\,g$ $KMnO_4$ verbraucht worden, d. h. bis dahin, dass die Entfärbung nur sehr träge und fast versagend war.

Die Rechnung des Sauerstoffverbrauches gibt Folgendes: 1 Molekül $KMnO_4 = 158$ liefert in alkalischer Lösung $1 \cdot 5$ Atome $= 24$ Sauerstoff. Daher liefern $71 \cdot 5\,g$ $KMnO_4$ $10 \cdot 9$ Gewichtstheile Sauerstoff, welche die $15\,g$ Thioharnstoff oxydirten; oder es kommen auf 1 Molekül Thioharnstoff 56 Gewichtstheile $= 3 \cdot 5$ Atome Sauerstoff, statt 64 Gewichtstheilen oder 4 Atomen, wie es die Theorie verlangt, d. h. $^1/_8$ weniger.

Dieser Ausfall an verbrauchtem Permanganat findet in der nachfolgenden Beschreibung über die Untersuchung der erhaltenen Körper seine Erklärung.

Die ganze Flüssigkeitsmenge, die etwa $3\,l$ betrug, wurde vom Braunsteinschlamme filtrirt, letzterer zweimal mit etwas lauem Wasser ausgewaschen und die Waschwässer mit dem Filtrat vereinigt. Die erhaltene Flüssigkeit war farblos und reagirte völlig neutral. Sie wurde bei niederer Temperatur und abwechselnd unter der Luftpumpe eingeengt. Nun erst trat ganz schwach alkalische Reaction auf, die mit 1 Tropfen verdünnter Schwefelsäure beseitigt wurde.

Schliesslich brachte man unter der Luftpumpe zur Trockne und erhielt eine circa $37\,g$ wiegende weisse Salzmasse, die im Kölbchen mehrere Male nacheinander mit starkem Alkohol heiss extrahirt wurde.

a) Der Rückstand, welcher in Alkohol unlöslich war, wurde aus warmem Wasser krystallisirt und gab eine grosse Menge reinen neutralen Kaliumsulfates (Schwefelsäurebestimmung gemacht), während in der letzten Mutterlage eine kleine Menge von unterschwefeligsaurem Kali enthalten war, wie aus der Schwefelmilchabscheidung nach Zusatz von Salzsäure und aus den Reactionen mit Silber- und Kupfersalz hervorging.

Indem sich dieses Salz der weiteren Oxydation entzogen hat, wird das Minus von $^1/_8$ des verbrauchten Sauerstoffs gegenüber der Theorie aufgeklärt.

b) Die alkoholischen Lösungen eingeengt, gaben einen weissen Rückstand, der am Platinblech ohne Verkohlung und ohne Aschenrückstand verbrannte. Nach 1—2maligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhielt man lange, farblose, gestreifte Säulen, die als Harnstoff nicht zu verkennen waren und alle Reactionen desselben gaben.

Eine Analyse davon ergab 20·12% C, 7·02% H, 47·00% N.
Berechnet: 20·0% C, 6·66% H, 46·66% N.

Die Menge des erhaltenen reinen Harnstoffs betrug allerdings nur 5 *g*, aber es sind früher viele kleine Proben weggenommen worden, und was vor Allem zu berücksichtigen, der Manganschlamm hält bekanntlich gelöste Substanzen hartnäckig zurück.

Ich habe noch durch Titrirversuche mit Lösungen von Thioharnstoff und solchen von Permanganat genauer die Menge des verbrauchten Sauerstoffes festzustellen versucht, aber auch da kam man stets zu Zahlen, die 3·5 Atomen Sauerstoff nahe lagen, aber 4 Atome nicht erreichten und dementsprechend blieb auch immer ein wenig Hyposulfit zurück.

Lässt man aber der Einwirkung Zeit, etwa 1—2 Tage, so wird allerdings die ganze, 4 Atomen Sauerstoff entsprechende Menge von Permanganat entfärbt und Hyposulfit ist nun nicht mehr vorhanden.

Man könnte noch die Vermuthung hegen, dass auch bei der Einwirkung von Permanganat auf Thioharnstoff zuerst Cyanamid entstünde, und dass dieses erst später, etwa beim Eindampfen unter Wasseraufnahme in Harnstoff übergienge.

Es war dies zwar von Vorneherein nicht wahrscheinlich, da in neutralen Lösungen eine solche Umwandlung nicht beobachtet worden ist; sie findet nur bei Gegenwart stärkerer Säuren, z. B. Schwefelsäure statt.

Ich habe nichtsdestoweniger nach Cyanamid gesucht, und zwar in einem Filtrate, das niemals erhitzt worden war. Zu diesem Zwecke wurde 1 *g* Thioharnstoff mit 5·5 *g* Permanganat (= 4 Atomen O) stehen gelassen und sobald die völlige Entfärbung (nach zwei Tagen) eingetreten war, filtrirt. Das klare Filtrat zeigt mit Silbersalpeter und Ammoniak geprüft keine Spur Cyanamid an. Es wurde dann absichtlich eine sehr kleine Menge Cyanamid hinzugefügt, die sofort nachweisbar war, d. h. der vorhandene Harnstoff vermag die Cyanamidreaction nicht zu verdecken.

Es wird demnach intermediär kein Cyanamid gebildet, sondern es wird vielmehr direct Thioharnstoff in gewöhnlichen Harnstoff verwandelt.

Mit dem Vorstehenden ist das Studium der Oxydation des Thioharnstoffs nur geschlossen, soferne es sich um Oxydation in neutraler Lösung handelt.

Ganz anders gestaltet sich die Oxydation in saurer Lösung, z. B. mit Permanganat bei Gegenwart von Salpetersäure oder mit Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Oxalsäure. In diesen beiden Fällen, welche analog verlaufen, wird nur 1 Atom Wasserstoff herausoxydirt und es entsteht eine zweisäurige schwefelhaltige Basis:

$$
\begin{array}{ccccc}
 & NH_2 & & NH_2 & \\
 & | & & | & \\
HN = & C - S - & S - & C & = NH,
\end{array}
$$

die im ersten Falle als schwerlösliches Nitrat, im zweiten als schwerlösliches Oxalat, schön krystallisirt ausfällt.

Das Nähere hierüber wird Herr Storch: Assistent am hiesigen Laboratorium, der diese interessanten Beobachtungen gemacht hat, demnächst veröffentlichen.

Über ein Xylylhydrazin

von

Alfred Klauber.

Vorläufige Mittheilung aus dem Laboratorium des Herrn Professor E. Lippmann in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Juli 1890.)

In Anbetracht der interessanten Derivate, sowie hauptsächlich des als Arznei mit Erfolg angewandten Antipyrins, deren Ausgangspunkt das Phenylhydrazin ist, dürfte wohl die Darstellung dieses neuen aromatischen Hydrazins nicht ohne praktischen und wissenschaftlichen Werth sein. Trotz der grossen Anzahl der bis jetzt bekannten, zumeist nach den Methoden E. Fischer's dargestellten Hydrazine sind ausser den Toluylhydrazinen keine der primären fettaromatischen Homologen erforscht worden. Das Interesse an dem Verhalten dieser Stickstoffverbindungen mit einem durch mehrere Alkoholradikale substituirten Benzolkern hat mich veranlasst, die Darstellung eines Xylylhydrazins zu versuchen, und zwar habe ich wegen des grossen Gehaltes (circa 75%) des käuflichen Rohxylidins an α-Metaxylidin letztere Verbindung als Ausgangspunkt gewählt.

Darstellung des α-Metaxylidins und des α-Metaxylylhydrazins.

Um das α-Metaxylidin[1]

CH_3

CH_3

NH_2

---

[1] A. W. Hofmann, Ber. 1876, S. 1292.

aus dem Rohxylidin zu gewinnen, habe ich dieses mit Salzsäure versetzt, wobei sich das salzsaure Salz des α-Amidometaxylols in Krystallen abscheidet. Nachdem dieses Salz durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt worden, gab eine daraus durch Alkali abgeschiedene Probe der freien Base mit Essigsäure gekocht, die bei 127° C. schmelzende Acetylverbinoung. Bei der Darstellung des α-Metaxylylhydrazins

CH_3

(Benzolring) CH_3

$NH—NH_2$

bin ich den Angaben E. Fischer's[1] zur Bereitung des Phenylhydrazins mit Vortheil gefolgt. Versuche nach Victor Meyer[2] durch Reduction der Diazoverbindung mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung lieferten allerdings das gesuchte Hydrazin, doch kann diese Methode wegen der Schwerlöslichkeit des salzsauren Amidometaxylols in Salzsäure nicht empfohlen werden Es sei daher hier nur das erstere Verfahren beschrieben, welches eine weit bessere Ausbeute liefert.

Zu 50 *g* salzsaures α-Metaxylidin, die fein gepulvert und in einem Gemisch von 200 *g* Wasser und 40 *g* Salzsäure suspendirt worden sind, lässt man langsam unter Kühlung und stetigem Umrühren 25 *g* Natriumnitrit in concentrirter Lösung einfliessen. Auf diese Art verläuft die Reaction in wenig Wasser und ohne dass Nebenproducte sich bilden, so dass ich 700 *g* salzsaures Metaxylidin in einer Operation diazotiren konnte. Die zum Schlusse klare Flüssigkeit wird unter Kühlung und Schütteln in 250 *g* neutrales schwefeligsaures Natrium langsam eingetragen, wobei die Masse anfangs roth, später lichtgelb wird. Diesen Farbenwechsel verdankt sie dem Übergang des zuerst entstehenden diazoxylolsulfonsauren Natrium in das xylylhydrazinsulfonsaure Natrium, welches letztere durch eine geringe Menge des ersteren verunreinigt, sich in gelben Krystallen abscheidet. Nachstehende Gleichungen versinnlichen den Verlauf der Reaction:

[1] Annalen, 190.

[2] Ber., 17, 1572.

I. $C_8H_{11}NHCl + NaNO_2 + HCl = C_8H_9N{-}NCl + 2H_2O + NaCl$.
II. $C_8H_9N{-}NCl + Na_2SO_3 = C_8H_9N{-}NSO_3Na + NaCl$.
III. $C_8H_9N{-}NSO_3Na + Na_2SO_3 + H_2O = C_8H_9N{-}NH_2SO_3Na + Na_2SO_4$.

Sodann erwärmt man das Gemenge bis zur Lösung des Niederschlages und versetzt zur Vervollständigung der Reduction mit soviel Zinkstaub und Essigsäure, bis die Flüssigkeit farblos ist. Nachdem man dieselbe vom überschüssigen Zinkstaub heiss getrennt und noch etwas durch Eindampfen concentrirt hat, fällt beim Erkalten fast alles xylylhydrazinsulfonsaure Natrium in farblosen Krystallen aus, die filtrirt und abgepresst werden. 2200 *g* salzsaures Metaxylidin gaben 3000 *g* Xylylhydrazin sulfonsaures Natrium, während die Theorie 3400 *g* fordert, was einer 88% Ausbeute entspricht. Zur Gewinnung der freien Base wird dieses Natriumsalz mit Salzsäure zersetzt, wodurch salzsaures Xylylhydrazin entsteht.[1])

$$C_8H_9N_2H_2SO_3Na + HCl + H_2O = C_8H_9N_2H_3HCl + NaHSO_4.$$

Es ist nicht zweckmässig, dasselbe abzuscheiden und zu isoliren, da die Filtrate wegen der Löslichkeit des Chlorhydrats stets noch eine stattliche Menge dieser Verbindung aufweisen. Man verdünnt vielmehr die heisse Lösung und setzt Lauge bis zur alkalischen Reaction zu, wobei sich das Hydrazin in Form von weissen Nadeln abscheidet, die filtrirt und abgepresst werden. Nachdem man dieselben aus wenig Äther umkrystallisirt hat, sind sie rein.

α-Metaxylylhydrazinsulfonsaures Natrium,

welches dem zuerst von Strecker und Römer[2] beschriebenen Salz $C_6H_5N_2H_2SO_3K + H_2O$ analog ist, bildet farblose Blätter, die mit einem ½ Moleküle Wasser krystallisiren und sich bei 250° zersetzen. Es ist in Wasser und Weingeist schwer löslich.

[1] Ich kann nicht umhin, Herrn E. Pilhal meinen aufrichtig gefühlten Dank für die Liebenswürdigkeit auszusprechen, mit der derselbe mir in uneigennützigster Weise einen Platz in seiner Fabrik (Simmering bei Wien) anbot, so dass ich in Stand gesetzt wurde, dieses Präparat in grösserem Massstabe darzustellen.

[2] Ber., 4, 784.

0·2615 *g* lufttrockene Substanz gaben 0·3715 *g* CO_2 und 0·1125 *g* H_2O.

0·3940 *g* lufttrockene Substanz verloren bei 105° 0·013 *g* H_2O.

0·519 *g* lufttrockene Substanz gaben 0·483 *g* $BaSO_4$.

0·211 *g* lufttrockene Substanz gaben 22 *cm*³ Stickstoff. bei 20° und 746 *mm* Druck.

0·394 *g* lufttrockene Substanz gaben geglüht 0·1155 *g* Na_2SO_4.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_9N_2H_2SO_3Na+{}^1/_2H_2O$
C	38·64%	38·88%
H	4·78	4·81
H_2O	3·33	3·64
Na	9·5	9·31
N	11·67	11·33
S	12·77	12·96

Als Hydrazinverbindung ist dieses Salz dadurch charakterisirt, dass es stark Fehling'sche Lösung reducirt. Seine grosse Beständigkeit lässt es als erwünschten Ausgangspunkt zur Darstellung des Hydrazins erscheinen, da es mit Säuren zersetzt, die Salze dieser Base liefert.

α-Metaxylylhydrazin.

Diese Base crystallisirt in feinen schwach gelb gefärbten Nadeln, schmilzt bei 85° C., zersetzt sich beim Destilliren auch im Kohlensäurestrom unter Ammoniakentwicklung. Beim längeren Liegen an der Luft tritt ebenfalls, unter Bildung von ölartigen Körpern und Ammoniak, Zersetzung ein, so dass die Aufbewahrung dieser Substanz einige Schwierigkeiten bietet und am vortheilhaftesten in luftleeren Röhren geschieht.

Im Wasser ist dieses Hydrazin sehr schwer, im Äther leichter, in Alkohol sehr leicht löslich, crystallisirt aber aus letzterem Mittel sehr schwer, am besten eignet sich hiezu Äther. Ein Stäubchen reducirt Fehling'sche Lösung in der Wärme.

0·1504 *g* Substanz gaben mit Kupferoxydasbest im offenen Rohre verbrannt 0·3880 *g* CO_2 und 0·1190 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_9N_2H_3$
C	70·36%	70·58%
H	8·83	8·82

Mit Salzsäure und Schwefelsäure liefert es gut krystallisirende Salze. Gegen Aceton, Bittermandelöl und Acetessigester zeigt es ein dem Phenylhydrazin analoges Verhalten; Untersuchungen, die ich in dieser Richtung bereits begonnen und die sich auch auf die Darstellung eines Xylyläthylhydrazins erstrecken, sollen in Kürze veröffentlicht werden.

Über Tetramethylphloroglucin

von

Alfons Spitzer.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben
an der k. k. Universität in Wien.

Bei der Einwirkung von Jodmethyl und Natrium auf Phloroglucin entsteht, wie ich bereits gezeigt habe,[1] Hexa-, Pentamethylphloroglucin als Hauptproduct, während als Nebenproduct ein Körper isolirt wurde, der sich wenigstens der Elementaranalyse nach als Tetramethylphloroglucin erwies. Um die Constitution dieses Körpers zu bestimmen, betrat ich denselben Weg wie bei Hexa- und Pentamethylphloroglucin, indem ich auf den genannten Körper Salzsäure unter Druck einwirken liess.

Ich verwendete auf je 1 *g* Substanz 20 cm^3 40% iger Salzsäure und erhitzte das Gemisch auf 200° sieben Stunden lang. Hierauf wurden die Röhren geöffnet, wobei Kohlensäure nachgewiesen werden konnte, der Röhreninhalt mit Wasser verdünnt, neutralisirt und der Destillation unterzogen. Es ging hiebei ein aromatisch riechendes Öl über, welches abgehoben und getrocknet wurde. Es wurden so von $4\frac{1}{2}$ *g* Substanz ausgehend, 1·4 *g* Öl gewonnen.

Es konnte ein Siedepunkt von 98·1—125·9 corrigirt beobachtet werden. Das Öl wurde nun wiederholt mit Natriumbisulfitlösung geschüttelt, bis keine Abnahme des Volums mehr zu bemerken war. Hierauf wurde das Öl, welches nicht in Bisulfitlösung gegangen war, mit Sodalösung und Wasser gewaschen, getrocknet und analysirt. Eine Siedepunktbestimmung konnte wegen der geringen Menge der Substanz nicht vorgenommen werden.

---

[1] Monatshefte für Chemie, XI, S. 104.

0·1468 *g* Substanz lieferten 0·3951 *g* CO_2 und 0·161 *g* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{14}O$
C	73·39	73·68
H	12·17	12·28

Diese Substanz erwies sich also der Verbrennung nach als Diisopropylketon.

Der in Natriumbisulfitlösung gegangene Antheil des Öles konnte wegen der geringen Menge nicht isolirt werden.

Der nach dem Abdestilliren der Ketone verbleibende Rückstand wurde angesäuert und destillirt. Das Destillat wurde mit Kali neutralisirt und durch ungenügenden Zusatz von titrirter Schwefelsäure und darauf folgendes Destilliren acht Säurefractionen freigemacht.

Die zwei ersten und die drei letzten Säurefractionen wurden durch Kochen mit Silberoxyd in die Silbersalze verwandelt.

I. Fraction:

0·2983 *g* in Blättchen krystallisirender Substanz lieferten 0·162 *g* Ag, 54·31% Ag entsprechend, während sich für Isobuttersäure 55·38% berechnet.

II. Fraction:

0·2353 *g* in schönen Blättchen krystallisirender Substanz hinterliessen beim Glühen 0·1295 *g* Ag, entsprechend 55·03% Ag statt 55·38% berechnet.

VI. Fraction:

0·276 *g* Substanz lieferten 0·163 *g* Ag, entsprechend 59·09% Ag.

VII. Fraction:

0·2425 *g* in Nädelchen krystallisirender Substanz lieferten 0·1425 *g* Ag, entsprechend 63·30% Ag.

VIII. Fraction:

0·2225 *g* in Nädelchen krystallisirender Substanz lieferten 0·1425 *g* Ag, entsprechend 64·04% Ag, während sich für essigsaures Silber 64·66% Ag berechnet.

Es ergibt sich aus vorliegenden Analysen mit Bestimmtheit, dass Essigsäure, Isobuttersäure, Kohlensäure einerseits, Diisopropylketon anderseits entstanden sind.

Wahrscheinlich ist es, dass neben Diisopropylketon auch Methylisopropylketon entstanden ist, eben jenes Keton, welches in Natriumbisulfitlösung gegangen war und bei der Siedepunktsbestimmung des ursprünglich erhaltenen Öles eine bedeutende Herabminderung des Siedepunktes bewirkt hatte.

Tetramethylphloroglucin besitzt höchst wahrscheinlich folgende mit I. bezeichnete Constitutionsformel.

I.

II.

III.

m Schema II. ist die Art der Spaltung angedeutet, die zur Bildung von Diisopropylketon, Essigsäure, Kohlensäure führt.

Im Schema III. ist jene Art der Spaltung angedeutet, die zur Bildung von Methylisopropylketon, Isobuttersäure und Kohlensäure führt.

Man könnte sich über den Verlauf der Reaction eine der Einwirkung von Salzsäure auf Pentamethylphloroglucin ganz ähnliche Vorstellung machen. Die doppelte Bindung wird gesprengt und die freiwerdenden Valenzen durch die Bestandtheile des Wassers gesättigt.

$$\underset{\alpha}{COOH—C(CH_3)_2}—\underset{\beta}{CO}—\underset{\gamma}{C(CH_3)_2}—\underset{\delta}{CO}—CH_3$$

Wird das Molekül zwischen α und β gespalten, so entstünde Isobuttersäure und Dimethylacetessigsäure, welche zur Bildung von Methylisopropylketon führen würde. Tritt die Spaltung zwischen γ und δ ein, so erhielten wir Essigsäure und Isobutyryldimethylessigsäure, welche unter dem Einfluss der Säure die Ketonspaltung in Diisopropylketon und Kohlensäure erleiden würde.

Es ist hiemit die Stellung der vier Methylgruppen im Tetramethylphloroglucin nachgewiesen.

Neue Beobachtungen über Bindungswechsel bei Phenolen

(V. Mittheilung)

von

J. Herzig und S. Zeisel.

Die Äthylirung des Resorcins.

Die Erfahrungen, die wir bei der Alkylirung des Phloroglucins[1] zu machen Gelegenheit hatten, haben uns voraussehen lassen, dass im Allgemeinen mehratomige Phenole, welche mindestens zwei ihrer Hydroxyle in der Metastellung enthalten, sich gegenüber dem Eintritte von Alkoholradicalen dem Phloroglucin analog verhalten werden.

So wie dieses unter den von uns eingehaltenen Bedingungen aus der tertiären Form

```
      H
OH /   \ OH
   |   |
 H \   / H
      OH
```

in die bisecundäre

```
      H2                                      H2
 O /     \ O                             O /     \ O
   |     |     und secundäre Form          |     |
H2 \     / H2                           H2 \     / H2
      OH                                      O
```

übergeht und in diesen Formen zu den entsprechenden homologen Triketonen, beziehungsweise homologen Diketophenolen und den

[1] Monatshefte f. Chemie, IX. 217, 882.

Äthern der letzteren alkylirt wird, so sollten in anderen dem Phloroglucin in der Stellung der Hydroxyle vergleichbaren Phenolen sich durch das Mittel der Alkylirung ähnliche Umlagerungen nachweisen lassen.

Unsere in dieser Richtung unternommenen orientirenden Versuche haben schon ohne eingehendes Studium der in den einzelnen Fällen entstandenen Verbindungen zu einer Bestätigung unserer Voraussicht geführt. In einer vor etwa einem Jahre veröffentlichten Mittheilung[1] haben wir gezeigt, dass die in Kali unlöslichen Producte der Äthylirung des Resorcins, Diresorcins, Pyrogallols und Oxyhydrochinons durch ihren höheren Kohlenstoff- und geringeren Äthoxylgehalt die Gegenwart von Homologen der Muttersubstanzen oder von Äthern derselben (neben den wahren Phenoläthern) verrathen.

Wir haben uns seither eingehender mit der Äthylirung des Resorcins, Orcins und Diresorcins beschäftigt und erlauben uns in der vorliegenden Abhandlung über die aus der Einwirkung von Jodäthyl und Kali auf Resorcin hervorgehenden Substanzen zu berichten.

Der erschöpfenden Bearbeitung des Gegenstandes haben sich allerdings mannigfache Schwierigkeiten technischer Art in den Weg gestellt. Indessen ermöglichen unsere Versuche selbst in ihrem jetzigen, theilweise noch lückenhaften Zustande zu zeigen, dass in der That die Umsetzung von Jodäthyl und Resorcinkalium in gar nicht unerheblichem Betrage in demselben Sinne verläuft, wie die Wechselwirkung zwischen Phloroglucinkalium und Jodäthyl.

Wir haben neben anderen, noch nicht genügend untersuchten Producten ein Tetraäthylresorcin zu isoliren vermocht, welches eine der Äthylgruppen an Sauerstoff gebunden enthält. Durch Salzsäure wird es in ein einwerthiges Phenol $C_6H_2(C_2H_5)_3O(OH)$ umgewandelt, welches sein zweites Sauerstoffatom unzweifelhaft als Carbonyl enthält und somit als secundär-tertiäres[2] Triäthylresorcin anzusehen ist.

Die Existenz des Trioxims des Phloroglucins und die Überführung des Phloroglucins in seine sechsfach alkylirten Homologen

[1] Monatsh. f. Ch., X, 144.

[2] Wir werden künftighin für secundär und tertiär sec. u. t. gebrauchen.

der secundären Form beweisen, dass unter Umständen auch sämmtliche Hydroxylwasserstoffe eines mehratomigen Phenols sich an benachbarte CH-Gruppen begeben und so die Bildung von Methylen neben Carbonylgruppen veranlassen können. Wenn sich die Hydroxyle in der Metastellung befunden haben, entsteht durch diese Umlagerung ein- oder mehreremal in demselben Moleküle der Atomcomplex $—CO—CH_2—CO—$. Es ist nun schon seit geraumer Zeit bekannt, wie sehr reactiv die Wasserstoffatome eines „entocarbonylen" Methylens in offenen Kohlenstoffketten sind. Unsere Untersuchungen über die alkylirten Phloroglucine haben gezeigt, dass diese Reactionsfähigkeit auch dann nicht verloren geht, wenn die CH_2-Reste Glieder eines geschlossenen Ringsystems bilden.

Übertragen wir diese aus dem Verhalten des Phloroglucins abgeleitete Betrachtungsweise auf das Resorcin, so werden wir die Möglichkeit seiner Umlagerung zu dem entsprechenden Ketophenol (I) und weiterhin zu einem Diketon (II) oder in anderer Ausdrucksweise zu sec.-t. und sec. Resorcin zugeben müssen.

```
        CO                   CO
   HC /    \ CH2        HC /    \ CH2
     ||     |             ||     |
   HC \    // COH       HC \    / CO
        CH                   CH2
        I.                   II.
```

Ob die Fixirung des Resorcins in diesen Formen jemals gelingen wird, mag dahingestellt bleiben. Wir halten dies sogar für mehr als zweifelhaft. Denn eben die ausserordentliche Beweglichkeit des Hydroxylwasserstoffatomes, welche unter günstigen Umständen — und als solcher stellt sich, äusserlich angesehen, die alkalische Reaction einer Phenollösung dar — die Umlagerung in die secundären Verbindungen zur Folge hat, wird bei Aufhebung dieser Bedingungen den rückläufigen Bindungswechsel bewirken.

Hingegen glauben wir in unserem Triäthylresorcin ein Derivat dieses sec.-t. Resorcins und im Tetraäthylresorcin den Äthyläther dieses alkylirten Ketophenols gewonnen zu haben.

Die von uns für diese Verbindungen in Anspruch genommenen Formeln

CO CO
C Ae Ae C Ae Ae
COH CO Ae
C C
Ae Ae

ruhen auf der nothwendigen Voraussetzung, dass das Resorcin in seiner vollständig umgelagerten (secundären) Form äthylirt wird.

Die Nothwendigkeit dieser Voraussetzung erhellt aus folgenden Betrachtungen. Aus dem Verlaufe der Einwirkung von Jodäthyl und Kali auf Tetraäthylphloroglucin,[1] für welches binnen Kurzem zu veröffentlichende, bereits vollendete Versuche die Structurformel

CO
Ae Ae C C Ae Ae
OC COH
CH

ergeben haben, darf geschlossen werden, dass nicht einmal der Wasserstoff der Methingruppe, die sich zwischen =CO und ≡C(OH) befindet, durch Alkyl ersetzbar ist. Sonst wäre die Verbindung in bisecundäres Pentaäthylphloroglucin oder dessen Äthyläther überführbar, während thatsächlich ausschliesslich Tetraäthylphloroglucinäthyläther entsteht. Es ist daher der Schluss gestattet, dass im partiell umgelagerten Resorcin der Formel

CH CH
HC CO HC COH
oder
HC CH_2 H_2C CH
COH CO
I II.

keine der Methingruppen, die zum Theil sogar unter hiefür ungünstigere Bedingungen gestellt sind, alkylirbar wäre. Ja selbst die Annahme des Eintrittes von zwei Alkoholresten in das Methylen der Formel I und II wäre, wenn man den festen Boden der Thatsachen nicht verlassen will, nicht ohneweiteres gestattet,

[1] Monatsh. f. Ch., IX, 887.

wenn wir auch damit nicht behaupten wollen, dass eine Alkylirung eines solchen CH_2 ganz ausgeschlossen sei. Man kennt einfach Verbindungen, in denen eine solche Gruppe bestimmt vorhanden ist, nicht und kann daher über das Verhalten eines derartigen Methylens nichts aussagen. Aber selbst zugegeben, dass die Wasserstoffatome desselben durch zwei Alkylreste ersetzbar wären, wie soll man den Eintritt des dritten Äthyls erklären, da es feststeht, dass die Methingruppen unter unseren Versuchsbedingungen Alkoholradicale nicht aufzunehmen vermögen?

Allerdings sind auch mit der Annahme einer vollständigen Umlagerung des Resorcins während der Äthylirung nicht alle Schwierigkeiten in der Interpretation der Bildung des Triäthylresorcins behoben.

Nach unseren Erfahrungen beim Phloroglucin haben wir ein äthylreicheres Resorcin als

```
        CH
      //  \
   HC/     \CO
    |       |
  H2C\     /C Ae2
       \  /
        CO
```

oder dessen Umlagerungsproduct

```
        CH
      //  \
   CH/     \CO
    |       |
   CH\\    /C Ae2
       \\ /
        COH
```

nicht erwarten können: Statt dessen sehen wir ein secundär tertiäres d r e i f a c h äthylirtes Resorcin auftreten.

Wir sind daher genöthigt, zuzugeben, dass in diesem Falle auch das exocarbonyle Methylen des secundären Resorcins sich — wenigstens in Bezug auf ein Wasserstoffatom — als reactionsfähig erweist.

Aus der Verbindung

```
        CH
      //  \
   CH/     \CO
    |       |
  CH2\     /C Ae2
       \  /
        CO
```

die wir nicht festzuhalten vermochten, entsteht durch weitere Äthylirung die Verbindung

CH
CH CO
H
C CAe$_2$
Ae CO

und zwar ist dieselbe in der Reactionsmasse entweder als

CH
HC CO
K
C CAe$_2$
Ae CO

oder bereits in der umgelagerten Form

CH
CH CO
AeC CAe$_2$
COK

enthalten. Sie geht im ersteren Falle beim Ansäuern der Lösung durch Umlagerung, im letzteren direct ohne jede Umlagerung in

CH
CH CO
AeC CAe$_2$
COH

über.

Wir sind keineswegs gesonnen, uns mit dieser indirecten und vielfach bloss auf Analogien gestützten Schlussweise zu begnügen. Doch müssen wir gestehen, dass wir vorläufig eine Methode der glatten Spaltung des Triäthylresorcins, die zu einem directen Constitutionsbeweise führen könnte, noch nicht aufgefunden haben.

Sollte sich, wie wir hoffen, die von uns aufgestellte Structurformel des Triäthylresorcins durch Spaltungsversuche exact beweisen lassen, so wäre damit ein unserer Meinung nach zwingendes Argument für die der Kekulé'schen Benzolformel ent-

sprechende Constitution des Resorcins gewonnen. Denn weder die Claus'sche, noch die Prismenformel führen zur Bildung eines entocarbonylen Methylens, wenn man daran festhält, dass die Umlagerung durch Wanderung des Hydroxylwasserstoffes gegen ein Kohlenstoffatom bewirkt wird, welches mit dem hydroxylhaltigen in directer Bindung steht. Die eingehende Discussion unserer Beobachtungen nach dieser Richtung hin behalten wir einer späteren Publication vor.

Unsere weiteren Beobachtungen gestatten uns, allerdings mit einigem Vorbehalte, auszusprechen, dass neben diesem Tetraäthylresorcin auch Triäthylresorcin oder richtiger mindestens zwei Triäthylresorcine gebildet werden. Aus dem Äthoxylgehalte dieses Gemenges und seinem Verhalten gegen Chlor- und Jodwasserstoffsäure kann man mit grosser Wahrscheinlichkeit schliessen, dass hier die Verbindungen $C_6H_3(C_2H_5)(OC_2H_5)_2$ und $C_6H_3(C_2H_5)_2 \cdot (OC_2H_5)O$ vorliegen, denen vielleicht die Formeln

CH
CH CO C_2H_5
CH C C_2H_5
CO C_2H_5
I.

und

CH
CH CO
CH C $(C_2H_5)_2$
CO C_2H_5
II.

zukommen.

Die Umlagerungs- und Alkylirungsphasen, die zur Bildung solcher Körper führen könnten, sind durch die nachfolgenden Formeln veranschaulicht.

I)

OH, H, OH — O, H_2, OH — O, H C_2H_5, O C_2H_5 — OH, C_2H_5, O C_2H_5 — O C_2H_5, C_2H_5, O C_2H_5

II)

OH, H, OH — O, H_2, OH — O, $(C_2H_5)_2$, O C_2H_5

Die beiden Verbindungen besitzen jedoch, wie es scheint, sehr naheliegende Siedepunkte und konnten daher durch fractionirte Destillation nicht getrennt werden.

Die den beiden Äthern entsprechenden Phenole konnten wir bisher nicht genauer studiren. Das erstere ist voraussichtlich durch directe Zerlegung seines Äthers nicht zu gewinnen, da es sich dabei ähnlich wie das Resorcin selbst in ein amorphes Anhydrid zu verwandeln scheint. Zur Gewinnung des zweiten Phenols aber müsste eine weit grössere Menge des Gemisches verarbeitet werden, als uns bisher davon zu Gebote stand.

Bei der Darstellung der äthylirten Resorcine haben wir immer einen sehr grossen Überschuss von Kali und Jodäthyl auf das Phenol einwirken lassen. Zu je 100 *g* reinen, in 1 *l* absoluten Alkohols gelösten Resorcins wurden 204 *g* Kaliumhydroxyd hinzugefügt, bis zur vollständigen Lösung am Rückflusskühler erwärmt, dann bis zum Aufhören des Kochens erkalten gelassen und endlich in die noch heisse Flüssigkeit 567 *g* Jodäthyl langsam eintropfen gelassen. Das Erwärmen auf dem Wasserbade wurde bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction fortgesetzt. Dazu waren in der Regel 2—3 Stunden nothwendig. Hierauf wurde wieder dieselbe Menge Kali in der Reactionsflüssigkeit gelöst, Jodäthyl hinzugefügt und neuerdings bis zur Neutralität gekocht. Nach möglichst vollständigem Abdestilliren des Alkohols aus dem Wasserbade wurde das Öl mit Wasser ausgefällt, der braunen Flüssigkeit mit Äther vollständig entzogen und der Äther wiederholt mit verdünnter Kalilauge gewaschen. Als die wässerige Lauge sich nicht färbte, wurden 20—30 cm^3 etwa fünfprocentiger alkoholischer Kalilauge zugemischt, nach halbstündigem Stehen mit Wasser versetzt und die wässerige Schichte von der ätherischen geschieden. Durch diesen mehrfach wiederholten Zusatz von alkoholischer Kalilauge und Wasser wurde dem Äther der letzte Rest phenolartiger Körper entzogen. Die in die kalische Lösung übergegangenen Antheile der Reactionsproducte, ihrer Menge nach gegenüber den in Kali unlöslichen weit zurücktretend, wurden vorläufig nicht untersucht und werden hier nicht weiter erwähnt werden. Die in Äther gelöst gebliebenen Körper hinterblieben nach der Destillation aus dem Wasserbade als bräunliche, stark und aromatisch riechende Flüssigkeit, die vor der fractionirten Destillation durch längeres Erhitzen auf circa

60° im Vacuum von Alkohol und Wasser befreit wurde. In diesem Zustande betrug die aus 294 *g* Resorcin gewonnene Menge des Rohproductes 454 *g* oder 154% des Ausgangsmaterials.

Nach dreimaliger fractionirter Destillation unter 40 *mm* wurden folgende Fractionen erhalten:

1.	Von 135 bis 140° C.	195 *g*
2.	„ 140 „ 145	46
3.	„ 145 „ 150	41
4.	„ 150 „ 155	45
5.	„ 155 „ 160	17
6.	„ 160 „ 170	73
7.	„ 170 „ 190	17
	Theeriger Rückstand	10

Die Fractionen 1 und 2, bei gewöhnlichem Drucke ausfractionirt, ergaben vorwiegend einen zwischen 228—232° siedenden Antheil, welcher seinem Siedepunkte nach der bereits bekannte Diäthyläther des Resorcins hätte sein sollen. In Wirklichkeit aber bestand er allerdings zum grössten Theile aus dieser Verbindung, die im reinen Zustande bisher gewiss nicht bekannt war, enthielt jedoch noch eine zweite Substanz, über deren Natur uns bisher nichts bekannt geworden ist.

Die übrigen Fractionen lieferten nach sehr oft wiederholter fractionirter Destillation unter 19—20 *mm* Druck als Hauptfractionen einen bei 146—151 und einen bei 160—165° siedenden antheil. Von ersterem wurden schliesslich 72, von letzterem 45 *g* gewonnen. Der Rest vertheilte sich auf die Zwischenfractionen und die bei jeder Destillation unvermeidlichen Rückstände und Verluste. Die Zwischenfractionen, sowie die oberhalb 165—180° seidenden Antheile wogen je einzeln zwischen 5 und 10 *g*. In ihrem relativen Mengenverhältnisse trat während der letzten und vorletzten Destillation keine Verschiebung mehr ein.

Die Fraction 146—151 erwies sich als ein Gemisch von zwei Körpern von naheliegendem Siedepunkten. Über die wahrscheinliche Natur seiner Bestandtheile haben wir uns schon in der Einleitung ausgesprochen.

Der bei 160—165 siedende Antheil endlich ist als Äthyläther des sec.-t. Triäthylresorcins erkannt worden. Die Producte

dieser Darstellung sollen bei der Angabe der aus ihnen erhaltenen analytischen Daten mit *a* bezeichnet werden.

Das Mengenverhältniss der an Resorcindiäthyläther reichen, der die Triäthylverbindungen und der das Tetraäthylresorcin enthaltenden Fractionen I, II und III verändert sich erheblich, selbst wenn man immer einen grossen Überschuss von Jodäthyl und Kali beibehält, sobald man von der vorhin geschilderten Arbeitsweise abweicht. So erhielten wir bei einer zweiten Darstellung, deren Producte später mit *b* bezeichnet werden sollen, aus 242 *g* in Kali unlöslichen „Resorcinöles" von I 167 *g*, von II 39 *g* und endlich von III 12 *g*. Von II gingen nach möglichst weit getriebener fractionirter Destillation 36 *g* unter einem Drucke von 21 *mm* bei 145—150°, von III unter demselben Drucke 10 *g* bei 164—167° über. In Procenten des Rohöles ausgedrückt lieferte an äthylreichen Endproducten

	II	III	II : III	II+III : Rohöl
Darstellung *a* ..	16	10	1·6 : 1	1 : 3·9
„ *b* ..	15	4	3·8 : 1	1 : 5·3

Bei dieser Darstellung wurden zu der heissen alkoholischen Resorcinlösung dreimal hintereinander doppelt-moleculare Mengen von Kali und Jodäthyl eingetragen. Im Übrigen wurde genau so verfahren wie bei Versuch *a*.

Resorcindiäthyläther.

Da wir diesen Körper in Folge seiner von uns zum ersten Male constatirten Krystallisationsfähigkeit reiner erhalten haben als er bisher bekannt war, sehen wir uns genöthigt, auf die von uns angewandte Reinigungsmethode und die Eigenschaften der reinen Verbindung näher einzugehen.

Es wurde bereits bemerkt, dass der bei 135—145° unter 40 *mm* Druck siedende Antheil, bei gewöhnlichem Drucke ausfractionirt, hauptsächlich eine bei 228—232° siedendes Product lieferte. Dieses, längere Zeit starker Kälte ausgesetzt, erstarrte grösstentheils zu derben Krystallen, welche, von der flüssigen Mutterlauge getrennt und wieder geschmolzen, so oft einem partiellen Ausfrierungsprocesse unterworfen wurden, als sich ihr Schmelzpunkt noch erheblich änderte. Schliesslich erhielten wir eine sich durch die Zusammensetzung als reiner Resorcindiäthyl-

äther documentirende Verbindung in Form schiefer Prismen, die oft mehrere Centimeter lang, vollkommen durchschichtig und farblos waren und bei 12.4° C. schmolzen.[1] Die Verbindung siedete unter dem auf 0° reducirten Luftdrucke von 756 *mm* bei 234·4—235·2° C. (corr.). (Die Correctur für den herausragenden Quecksilberfaden betrug 4·7.) Der Siedepunkt des Resorcindiäthyläthers wird von anderen Autoren nicht immer gleich angegeben. Nach Barth (Berl. Ber. 11, S. 1569) siedet die Verbindung bei 235—236°, nach Pukall (Berl. Ber. 20, S. 1141) bei 228—230°. Beide Angaben dürften, da nichts Anderes an den citirten Stellen bemerkt wird, als uncorrigirte Werthe anzusehen sein.

Die Substanz besass einen charakteristischen, zwar aromatischen, auf die Dauer aber unangenehmen Geruch. Eine kleine Menge derselben in Eisessig gelöst und mit einem Tropfen Kaliumnitrit versetzt, färbte sich nach Zusatz concentrirter Salzsäure prachtvoll und intensiv smaragdgrün. Fügt man jedoch vor dem Zusatze von Salzsäure etwas mehr salpetrigsaures Kalium hinzu, so erhält man eine rein rothgelbe Färbung. Die dabei wahrscheinlich entstehenden Nitrosoproducte haben wir nicht weiter untersucht.

Bei der Analyse lieferte der reine Resorcindiäthyläther folgende Werthe:

I. 0·3348 *g* Substanz lieferten 0·8875 *g* Kohlensäure und 0·2560 *g* Wasser.[2]

II. 0·2417 *g* Substanz lieferten bei der Äthoxylbestimmung 0·6820 *g* Jodsilber.

III. 0·2851 *g* Substanz lieferten bei der Äthoxylbestimmung 0·7992 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_6H_4(OC_2H_5)_2$
	I.	II.	III.	
C......	72·29	—	—	72·29
H......	8·49	—	—	8·43
OC_2H_5..	—	54·02	53·68	54·21

[1] Der Schmelzpunkt wurde durch Umrühren vermittelst eines Thermometers in einer grösseren Menge im Schmelzen begriffener Substanz bestimmt.

[2] Sämmtliche in dieser Arbeit vorkommenden Elementaranalysen sind mit Hilfe von Bleichromat ausgeführt worden.

Es mag hier bemerkt werden, dass der Resorcindiäthyläther, bloss durch fractionirte Destillation gereinigt, einen unveränderlichen Siedepunkt bei 228—232° C. (uncorr.) zeigt, und bei der Analyse zwar im Kohlenstoffe und Wasserstoffe zur Theorie stimmende Werthe lieferte, hingegen einen merklich niedrigeren Äthoxylgehalt aufwies. In diesem Zustande färbte er sich auch bei der Chlorirung oder Bromirung in Eisessiglösung violettroth, während die durch Krystallisation gereinigte Verbindung unter diesen Umständen farblos bleibt.

Die Färbung, welche demnach nur der Verunreinigung zukommt, ist durch die bei der Einwirkung von Halogen auftretende Halogenwasserstoffsäure bedingt, da sie auch eintritt, wenn man zur Eisessiglösung des unreinen Resorcindiäthyläthers rauchende Salzsäure hinzufügt.

Auch der nach Habermann[1] durch Erhitzen von Resorcin, Kali und methylschwefelsaurem Kalium von Hönig[2] dargestellte Resorcinmethyläther muss eine ähnliche Verbindung enthalten haben, da er beim Einleiten von Chlor in seine essigsaure Lösung nach Angabe dieses Autors dunkelviolett wird. Wir zweifeln nicht, dass der reine Dimethyläther des Resorcins bei der Chlorirung keine auffallende Farbenveränderung gezeigt hätte.

Wir behalten uns vor, die durch Halogenwasserstoffsäure violett werdende Substanz, welche sich beim Ausfrieren des Resorcindiäthyläthers in den flüssigbleibenden Antheilen anhäuft, zu isoliren und eingehend zu studiren.

α- und β-Dibromresorcindiätyläther.

Bei der Bromirung konnten, gleichgiltig, ob wir von dem vollkommen oder bloss annähernd reinen Äther ausgingen, stets zwei (stellungs-) isomere Dibromderivate desselben erhalten werden. Nur wenn ein Product, welches relativ viel der violett werdenden Substanz enthielt, bromirt wurde, trat noch ein dritter Körper in Form eines gelblichen, in Alkohol sehr leicht löslichen Harzes auf. Wir beschränken uns vorläufig darauf, die Darstellung der Bromide aus der reinen Verbindung zu beschreiben.

[1] Berl. Ber. 10, S. 867.

[2] Berl. Ber. 11, S. 1041.

Der Äther wurde in der 20fachen Menge Eisessig gelöst und ohne Kühlung unter fortwährendem Schütteln Brom bis zur bleibenden Gelbfärbung zutropfen gelassen. Der Überschuss des Broms wurde durch etwas schweflige Säure entfernt, die Bromproducte durch Wasser vollständig ausgefällt und nach dem Absaugen aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Das in weitaus überwiegender Menge auftretende α-Bromid konnte so leicht in langen dünnen, farblosen Prismen von unveränderlichem Schmelzpunkte 100—101° gewonnen werden. Das β-Bromid, im reinen Zustande constant bei 75—77° schmelzend, konnte von hartnäckig anhaftender α-Substanz nur dadurch befreit werden, dass zu seiner Lösung in Essigsäure successive so lange kleine Mengen von Wasser hinzugefügt wurden, als die bei Erkalten ausgeschiedenen Fractionen ihren Schmelzpunkt noch immer änderten. Dabei fällt vorerst hauptsächlich das schwer lösliche α-Bromid aus. Die letzte Mutterlauge lässt auf Zusatz von viel Wasser die Hauptmenge des β-Bromids fallen, welche nun nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure rein ist. So erhielten wir es immer in Form farbloser Nädelchen.

Die Analyse der α-Verbindung lieferte folgende analytische Daten:

0·3314 *g* vacuumtrockener Substanz lieferten 0·4468 *g* Kohlensäure und 0·1134 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2Br_2(OC_2H_5)_2$
C	36·78	37·03
H	3·79	3·70

Die β-Verbindung ergab nachstehende Zahlen:

I. 0·2298 *g* vacuumtrockener Substanz lieferten 0·3082 *g* Kohlensäure und 0·0818 *g* Wasser.

II. 0·1576 *g* vacuumtrockener Substanz gaben bei der Äthoxylbestimmung 0·2272 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_2Br_2(OC_2H_5)_2$
	I.	II.	
C	36·57	—	37·03
H	3·95	—	3·70
OC_2H_5	—	27·62	27·78

Gemenge der Triäthylresorcine.

Die Darstellung *a* ergab als nächste grössere Fraction ein bei 146—151° (19 *mm*) übergehendes gelbliches Öl, dem bei der Darstellung *b* ein bei 145—148° (23 *mm*) siedender Antheil entsprach. Diese beiden Präparate, wie man sieht, in ihren Siedepunkten etwas verschieden, lieferten zwar Kohlenstoff- und Wasserstoffzahlen, die mit den von der Formel $C_6H_5(C_2H_5)_3O_2$ geforderten gut übereinstimmen, differirten aber nicht unerheblich in ihrem Äthoxylgehalte, welcher ausserdem beide Male keinem stoechiometrisch berechenbaren Werthe entsprach. Schon daraus ist zu entnehmen, dass hier Gemenge von fallweise wechselnden Quantitäten mindestens zweier sich durch die Zahl ihrer Äthoxylgruppen unterscheidender Verbindungen vorgelegen sind. Das Verhalten gegen Halogenwasserstoffsäuren macht es sehr wahrscheinlich, dass die eine derselben, und zwar die in grösserer Menge auftretende, ein Homologes des Resorcindiäthyläthers der Zusammensetzung $C_{12}H_{18}O_2$ ist, woraus sich weiter ergibt, dass die andere zwar gleichfalls ein Triäthylresorcin wäre, welches jedoch nur Ein Äthoxyl enthalten dürfte.

Die Präparate der Darstellungen *a* und *b* gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

I*a*. 0·2331 *g* Substanz lieferten 0·6358 *g* Kohlensäure und 0·2012 *g* Wasser.

II*a*. 0·1957 *g* Substanz lieferten bei der Äthoxylbestimmung 0·3933 *g* Jodsilber.

I*b*. 0·2611 *g* Substanz lieferten 0·7095 *g* Kohlensäure und 0·2191 *g* Wasser.

II*b*. 0·3124 *g* „ „ 0·8468 *g* „ „ 0·2619 *g* „

III*b*. 0·1939 *g* „ „ 0·5239 *g* „ „ 0·1569 *g* „

IV*b*. 0·3154 *g* Substanz lieferten bei der Äthoxylbestimmung 0·7119 *g* Jodsilber.

V*b*. 0·2078 *g* Substanz lieferten bei der Äthoxylbestimmung 0·4669 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden						
	I*a*.	II*a*.	I*b*.	II*b*.	III*b*.	IV*b*.	V*b*.
C	74·37	—	74·09	73·90	73·68	—	—
H	9·59	—	9·32	9·31	8·99	—	—
OC_2H_5 . .	—	38·49	—	—	—	43·22	43·02

	Berechnet für $C_6H_3(C_2H_5)(OC_2H_5)_2$
C	74·22
H	9·28
OC_2H_5	46·39

Das Product der Darstellung *b* wurde vor der Analyse noch einmal unter Abtrennung einer kleinen Vor- und Nachfraction bei 19 *mm* Druck destillirt, wobei es bei 141—143° C. überging

Die bedeutend differirenden Äthoxylzahlen im Vereine mit den constant bleibenden Werthen für den Kohlenstoff und Wasserstoff machen es fast gewiss, dass die analysirten Präparate aus Gemengen von zwei isomeren Triäthylresorcinen, die sich durch ihren Äthoxylgehalt unterscheiden, bestanden haben. Es sind aber nur drei Triäthylresorcine möglich, soweit bloss Unterschiede in der Zahl der Äthoxylgruppen in Betracht kommen.

I) $C_6H_3(C_2H_5)(OC_2H_5)_2$, II) $C_6H_3(C_2H_5)_2(OC_2H_5)O$,

III) $C_6H_3(C_2H_5)_3O_2$.

Eine Verbindung der Formel III), ein Derivat des bisecundären Resorcins, müsste gegenüber der Wirkung kochender Jodwasserstoffsäure von der Dichte 1·7 unverändert, also in Kali unlöslich bleiben, da sie sich aller Wahrscheinlichkeit nach wie die alkylirten sec. Phloroglucine verhalten dürfte. Nun fanden wir aber, dass die Jodwasserstoffsäure ausschliesslich kalilösliche Verbindungen entstehen lässt. Formel III) ist daher als unwahrscheinlich auszuschliessen.

Auf die Gegenwart des Äthers $C_6H_3(C_2H_5)(OC_2H_5)_2$ scheinen auch die Eigenschaften eines in grösserer Menge bei der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure entstehenden Umwandlungsproductes hinzudeuten. Es ist dies ein dunkles Harz, unlöslich in Wasser, hingegen mit rother Farbe und prachtvoll grüner Fluorescenz löslich in Alkalien. Dieselben Eigenschaften kommen aber auch einem Resorcinanhydride zu, welches Barth[1] aus Resorcindiäthyläther durch Einwirkung concentrirter Salzsäure erhalten hat. Das von uns gewonnene, noch nicht genau

[1] Berl. Ber. 11, S. 1569.

untersuchte Harz aus dem Gemenge der Triäthylresorcine dürfte kaum etwas Anderes sein, als ein Homologes des gewöhnlichen fluorescirenden Resorcinanhydrids.

Auch gegen Eisessig, Kaliumnitrit und Salzsäure verhalten sich beide Präparate genau so wie der Resorcindiäthyläther. Nichtsdestoweniger halten wir wegen des bemerkenswerth constanten Siedepunktes ein Gemenge von Resorcindiäthyläther und Tetraäthylresorcin, an das möglicherweise gedacht werden könnte, da dieselben erheblich verschiedene Siedepunkte besitzen, für sehr unwahrscheinlich, ja geradezu für ausgeschlossen.

Wie die Bildung eines ähnlichen Phenolanhydrids ist auch die Umwandlung in gleich gefärbte Nitrosoproducte bei dem von uns vorausgesetzten homologen Resorcindiäthyläther und dem Diäthyläther des Resorcins durchaus nicht unmöglich, eher wahrscheinlich.

Sec.-t. Triäthyresorcinmonoäthyläther.

Beide Darstellungen lieferten als höchstsiedende Hauptfraction ein Product von ganz gleicher Zusammensetzung und denselben Eigenschaften. Die Reinigung durch Destillation wurde beim Präparate *b* noch etwas weiter getrieben als die von *a*, ohne dass sich die Zusammensetzung merklich änderte. Das für die Analyse verwendete Öl der ersten Darstellung ging unter einem Drucke von 14 *mm* bei 160—165°, das der zweiten Darstellung unter 20 *mm* Druck bei 164—169° (uncorr.) über.

I *a*. 0·2830 *g* Substanz lieferten 0·7850 *g* Kohlensäure und 0·2606 *g* Wasser.
II *b*. 0·2349 *g* „ „ 0·6501 *g* „ „ 0·2149 *g* „
III *b*. 0·2098 *g* „ „ 0·5808 *g* „ „ 0·1881 *g* „
IV *a*. 0·4465 *g* „ „ bei der Äthoxylbest. 0·4831 *g* Jodsilber.
V *b*. 0·2279 *g* „ „ „ „ „ 0·2445 *g* „
VI *b*. 0·2671 *g* „ „ „ „ „ 0·2871 *g* „

In 100 Theilen:

	Gefunden					
	I *a*.	II *b*.	III *b*.	IV *a*.	V *b*.	VI *b*.
C	75·65	75·48	75·50	—	—	—
H	10·23	10·17	9·91	—	—	—
OC_2H_5	—	—	—	20·72	20·55	20·59

	Berechnet für $C_6H_2(C_2H_5)_3(OC_2H_5)O$
C	75·68
H	9·91
OC_2H_5	20·27

Der Monoäthyläther bildet ein hellgelbes, etwas dickliches Öl von einem Geruche, der in der Kälte wenig hervortretend, in der Wärme stark und angenehm gewürzig ist. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit intensiv gelber Farbe und fällt bei Wasserzusatz aus dieser Lösung anscheinend unverändert aus. Concentrirte Salzsäure nimmt unter ähnlicher Gelbfärbung eine sehr geringe Menge der Verbindung auf. Brom, zu seiner alkoholischen Lösung zugetropft, wird entfärbt, ohne dass sich jedoch ein krystallisirtes Bromid abscheidet. Das Öl mischt sich in jedem Verhältnisse mit Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Es wird selbst bei längerem Verweilen in einem Brei von fester Kohlensäure und Äther nicht krystallinisch, sondern bloss glasartig fest. Mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin scheint es sich unter den verschiedensten üblichen Bedingungen nicht zu krystallinischen Verbindungen umzusetzen.

Durch Halogenwasserstoffsäuren wird, wie ja schon die Äthoxylbestimmungen zeigen, ein Äthyl abgespalten, und es entsteht dadurch

sec.-t. Triäthylresorcin.

Erhitzt man mit Chlor- oder Jodwasserstoffsäure nur kurze Zeit, so ist der grösste Theil der Verbindung noch unverändert, und nur ein kleiner Antheil hat sich in das krystallisirbare Triäthylproduct umgewandelt. Dieses kann der ätherischen Lösung der Reactionsproducte mit verdünnter Kalilauge entzogen, nach dem Ansäuern der kalischen Lösung in Äther aufgenommen und nach dem Verdunsten des letzteren durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt werden. Die Menge der neuen Verbindung betrug bei Anwendung von 20%iger Salzsäure und zweistündigem Kochen am Rückflusskühler bloss 9% des angewandten Tetraäthylresorcins. Das nach dem Kochen mit Salzsäure noch erhältliche kaliunlösliche Öl erwies sich nach Analyse

und Äthoxylzahl noch als wesentlich unverändertes Tetraäthylresorcin, der Menge nach circa die Hälfte des ursprünglich angewandten.

Versucht man durch längeres Kochen oder durch Anwendung stärkerer Säuren oder durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre die Zersetzung vollständiger zu machen, so nimmt zwar die Menge der in Kali löslichen Reactionsproducte beträchtlich zu, allein sie sind dann wegen ihrer schmierigen Beschaffenheit der Untersuchung weniger zugänglich, und die Ausbeute an krystallisirter Verbindung wird desshalb eher schlechter als besser. Ja bei vollständiger Zersetzung der Tetraäthylverbindung im Äthoxylapparate erhält man überhaupt keine krystallinische Verbindung. Es scheint, dass das Triäthylresorcin durch längere Einwirkung der Säuren in der Hitze wieder zerstört wird, ein Umstand, der die Gewinnung grösserer Mengen dieser interessanten Verbindung leider sehr erschwert.

Das Triäthylresorcin, einmal von seinen harzigen Verunreinigungen getrennt, veränderte schon nach dem zweiten Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol seinen Schmelzpunkt nicht. Es verflüssigt sich im reinen Zustande bei 183—185° C. Es bildet weisse Nadeln und löst sich leicht in Kalilauge, Alkohol, Petroläther und Äther.

Die Verbindung lieferte bei der Elementaranalyse folgende Werthe:

0·2990 *g* vacuumtrockener Substanz gaben 0·8134 *g* Kohlensäure und 0·2507 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(C_2H_5)_3O_2$
C	74·17	74·22
H	9·31	9·27

Im Äthoxylapparate eine Stunde lang mit Jodwasserstoff gekocht, bewirkten 0·2 *g* der Substanz keine Abscheidung von Jodsilber.

Die Fähigkeit, ein Molekül Alkali zu neutralisiren und ein Atom Wasserstoff gegen Acetyl umzutauschen, charakterisirt diese Verbindung als ein einatomiges Phenol.

0·5852 *g* Triäthylresorcin einer zweiten Darstellung neutralisirten, mit Phenolphtaleïn als Indicator titrirt, 8·7 cm^3 einer Natronlösung vom Titre 0·01358 *g* NaOH per Cubikcentimeter. Dies entspricht 0·1181 *g* NaOH, während für die Bildung der Verbindung $C_6H_2(C_2H_5)_3O(ONa)$ 0·1206 *g* NaOH erforderlich gewesen wäre.

Sec.-t. Acethyltriäthylresorcin.

Das Triäthylresorcin wurde in bekannter Weise mittelst Essigsäureanhydrids und wasserfreien Natriumacetates in sein Acetylproduct übergeführt. Die so erhaltene Verbindung zeigte nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Petroleumäther den constanten Schmelzpunkt 63—65° C. Sie scheidet sich aus warmem Petroläther in schön ausgebildeten Krystallen aus.

Herrn Dr. R. Koechlin vom k. k. Hofmuseum, der die krystallographische Untersuchung derselben zu übernehmen die Güte hatte, sprechen wir an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aus.

Er theilt uns über sec.-t. Acetyltriäthylresorcin Folgendes mit:

Monosymmetrisch:

$$a : b : c = 0·7089 : 1 : 1·0243$$

$$\beta = 65°16'24''$$

Die Krystalle sind säulenförmig nach der *c*-Axe; auftretende Formen:

$$a = (100) \quad b = (010) \quad c = (001) \quad l = (110) \quad d = (011)$$

$$e = (\bar{1}02) \quad p = (\bar{1}11)$$

$a : d = 72°10'$ gemessen
$d : c = 42°56'$ „
$d : e = 57°46'$ „
$c : e = 43°\ 9'$ „ 43°14'20'' gerechnet.

Die Elementaranalyse und die quantitative Verseifung ergab Werthe, die mit den von der Formel $C_6H_2(C_2H_5)_3O(OC_2H_3O)$ geforderten sehr gut übereinstimmen.

0·2386 *g* vacuumtrockener Substanz gaben 0·6225 *g* Kohlensäure und 0·1864 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(C_1H_5)_3O(OC_2H_3O)$
C........	71·14	71·18
H........	8·67	8·47

0·4132 *g* vacuumtrockener Substanz verbrauchten zur Verseifung 10·4 *cm*³ Natronlauge vom Titre 0·01358 *g* NaOH per Cubikcentimeter. Es entspricht dies 0·1412 *g* NaOH, während die Formel

$$C_6H_2(C_2H_5)_3O(OC_2H_3O) + 2NaOH =$$
$$= C_6H_2(C_2H_5)_3O(ONa) + C_2H_3O_2Na + H_2O$$

0·1400 *g* NaOH erfordert.

Neue Beobachtungen über Bindungswechsel bei Phenolen

(VI. Mittheilung)

von

J. Herzig und S. Zeisel.

Die Äthylirung des sym.-m. Orcins.

Schon durch die Untersuchung von de Luynes und Lionet[1] über die Methyl-, Äthyl- und Amyläther des Orcins ist die auffallende Thatsache festgestellt worden, dass ausser den entsprechenden Dialkylderivaten, deren Bildung zufolge der Zweiatomigkeit des Orcins uns ohne Weiteres verständlich erscheint, aus der Wechselwirkung dieses Phenols mit Kali und den Alkyljodüren auch dreifach alkylirte Orcinabkömmlinge hervorgehen.

Von diesen geben die genannten Forscher an, dass sie nicht mehr in Orcin zurückverwandelt werden können. Diese Angaben von de Luynes und Lionet konnten in Zweifel gezogen werden, solange kein Grund vorlag, von den althergebrachten Anschauungen bezüglich der Vorgänge, die sich bei der Ätherificirung der Phenole abspielen, abzuweichen. So finden wir selbst noch in der zweiten Auflage des Beilstein'schen Handbuches den Formeln des Trimethyl-, Triäthyl- und Triamylorcins ein skeptisches Fragezeichen angehängt. Eine sachliche Revision dieser Beobachtungen wurde indess bis vor Kurzem von Niemandem unternommen. Auch Tiemann und Streng,[2] die bei ihrer Constitutionsbestimmung des Orcins vom Dimethylorcin ausgegangen sind, haben, so nahe dies gelegen wäre, jene Trialkylorcine nicht in das Bereich ihrer Untersuchung gezogen.

---

[1] Comptes rendues, 65, 213.

[2] Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, 14, 2001.

Erst vor einem Jahre etwa, kurz nachdem wir gezeigt hatten,[1] dass sich mehratomige Metaphenole im Allgemeinen allem Anscheine nach bei der Alkylirung dem Phloroglucin ähnlich verhalten, indem unter Umständen nicht bloss an Sauerstoff, sondern auch an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome durch Alkoholradicale ersetzt werden, hat uns Herr Guido Pelizzari in Florenz, veranlasst durch unsere Publication, benachrichtigt, dass er eine Untersuchung der erwähnten Orcinderivate begonnen habe, von derselben aber in Anerkennung unserer Rechte auf unseren Wunsch abstehen wolle. Wir ergreifen mit Vergnügen die Gelegenheit, Herrn Pelizzari für die liebenswürdige Bereitwilligkeit zu danken, mit der er uns gestattet hat, unsere damals bereits beim Resorcin angelangte Untersuchung auf das Orcin auszudehnen und die uns von ihm in der freundlichsten Weise zur Verfügung gestellten interessanten Ergebnisse seiner abgebrochenen Versuche zu benützen.

Wir glauben, wie sie ja auch der Zeit nach vorausgegangen sind, Herrn Pelizzari's Beobachtungen den unserigen voranstellen zu sollen.

Er erhielt durch Erhitzen von 12 *g* (1 Mol.) wasserfreien Orcins mit 15 *g* (circa 3 Mol.) KOH in 30procentiger alkoholischer Lösung und 50 *g* Jodäthyl (etwas mehr als 3 Mol.) ein Öl, dessen Hauptmenge bei 263—270° C. überdestillirte und nach der Reinigung mit Kali, an das es nur wenig abgab, im Mittel 74·11% C, 9·67% H und 26·8% OC_2H_5 enthielt. Diese Zahlen, welche indess Herr Pelizzari nicht als endgiltige ansieht, kommen den für die Formel $C_7H_5(C_2H_5)_2O(OC_2H_5)$ berechneten (75% C, 9·61% H, 21·6% OC_2H_5) einigermassen nahe, so dass, auf den ersten Blick wenigstens, die Existenz des Luynes-Lionet'schen Triäthylorcins bestätigt erscheint. Ob bei weitergetriebener Reinigung grösserer Mengen dieses Productes die Analyse desselben nicht vielleicht zu einer anderen Formel geführt hätte, sind wir nicht in der Lage anzugeben, da wir — vorläufig wenigstens — unter anderen Versuchsbedingungen gearbeitet haben und bis jetzt dabei zu einem Triäthylorcin nicht gelangt sind. Wir halten trotzdem die Bildung von Triäthylorcin

[1] Monatshefte für Chemie, Bd. X, S. 144.

bei Einhaltung ähnlicher Gewichtsverhältnisse, wie sie Herr Pelizzari angibt, für sehr wahrscheinlich, umso mehr, als wir[1] allen Grund haben, die Existenz zweier Triäthylresorcine anzunehmen und das Orcin sich dem Resorcin in vielen Stücken auch sonst sehr ähnlich verhält.

Das wichtigste Ergebniss unserer eigenen Versuche besteht in der Darstellung eines Tetraäthylorcins, welchem seinem Äthoxylgehalte zufolge die Formel $C_7H_4(C_2H_5)_3O(OC_2H_5)$ zukommt. Diese wird durch die Überführung in die äthoxylfreie Verbindung $C_7H_4(C_2H_5)_3O(OH)$ bestätigt, die ihrerseits sich durch ihr Verhalten gegen Natriumhydroxyd und die Fähigkeit, ein leicht verseifbares Acetylproduct $C_7H_4(C_2H_5)_3O(OC_2H_3O)$ zu bilden, als ein Phenol documentirt.

Genau dieselben Gründe, die uns bei der Aufstellung der wahrscheinlichsten Constitutionsformel unseres Teträthylresorcins geleitet haben, bestimmen uns, für das analoge Orcinderivat die durch die Formel

CH
$CH_3.C$ — CO
AeC — C Ae Ae
COAe

veranschaulichte chemische Structur in Anspruch zu nehmen. Wir sehen es demnach für den Monäthyläther des sec. *t*-Triäthylorcins an.

Daneben haben wir — aber anscheinend noch nicht rein — eine etwas flüchtigere Substanz gewonnen, deren Elementaranalyse gleichfalls zur Formel eines Teträthylorcins führte, die sich jedoch von der früheren Verbindung durch ihren wesentlich höheren Äthoxylgehalt unterscheidet. Die weitere Untersuchung wird lehren, ob hier ein äthylirtes Orcin, etwa der Formel

CH
CH_3C — COC_2H_5
$C_2H_5.C$ — $C.C_2H_5$
COC_2H_5

vorliegt.

[1] Herzig und Zeisel, Neue Beobachtungen über Bindungswechsel bei Phenolen, V. Mittheilung.

Diese Verbindungen zusammengenommen entstehen in beträchtlich grösserer Menge als der Orcindiäthyläther, den wir bei dieser Gelegenheit in krystallisirtem Zustande zu isoliren vermochten, während er bisher nur als Öl bekannt war.

Endlich konnten wir noch das Auftreten einer Verbindung constatiren, welche, von derselben Flüchtigkeit wie der Diäthyläther, beim Ausfrieren desselben flüssig bleibt. Da wir sie bisher nicht vom Diäthylorcin vollkommen zu trennen vermochten, ist uns über ihre Natur vorläufig nichts Näheres bekannt.

Ähnlich wie bei der Äthylirung des Phloroglucins und Resorcins haben wir auch beim Orcin durch Anwendung eines — vielleicht übertrieben — grossen Überschusses von Kali und Jodäthyl getrachtet, zur äthylreichsten Verbindung, die sich überhaupt bilden kann, zu gelangen. Wir liessen in bekannter Weise auf je ein Moleculargewicht krystallwasserhältigen Orcins, von dessen Reinheit wir uns überzeugt hatten, 6 Moleculargewichte Kali und Jodäthyl einwirken, trugen nach Beendigung der Reaction die gleiche Menge KOH und C_2H_5J in die Reactionsflüssigkeit ein und kochten am Rückflusskühler weiter bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction. In einer Operation wurden bis zu 50 *g* Orcin verarbeitet. Wir erhielten so, in schon oft beschriebener Art getrennt, aus 230 *g* Orcin 345 *g* eines bräunlich gefärbten, in Kali unlöslichen Öles und bloss 4·5 *g* phenolischen Productes, das nicht weiter untersucht wurde.

Nach oft wiederholter fractionirter Destillation unter 20 *mm* Druck wurden folgende Fractionen erhalten:

Zwischen	144—150° C.	110 *g*
„	150—155°	14 „
„	155—160°	15 „
„	160—165°	12 „
„	165—170°	43 „
„	170—175°	7 „
„	175—180°	126 „
	oberhalb 180°	15 „ .

Orcindiäthyläther.

Die Fraction 144—150° konnte nach ihrem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte als Orcindiäthyläther angesehen werden.

0·2951 *g* Substanz lieferten[1] 0·7949 *g* CO_2 und 0·2428 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6(OC_2H_5)_2$
C.....	73·41	73·33
H.....	9·13	8·88.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffwerthe änderten sich auch nicht, als wir diesen Antheil der fractionirten Destillation unter gewöhnlichem Drucke unterwarfen, wobei wir schliesslich 70 *g* zwischen 248—250° C. (uncorrigirt)[2] siedend erhielten.

0·2195 *g* Substanz lieferten 0·5914 *g* CO_2 und 0·1793 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

C	73·47
H	9·18.

Nichtsdestoweniger war die Substanz keine reine Verbindung, denn sie enthielt bloss 45·7% Äthoxyl statt der theoretisch geforderten 50% und liess sich durch fractionirtes Ausfrieren in eine Anzahl von Antheilen zerlegen, deren erster nach mehrmaligem Schmelzen, partiellem Erstarrenlassen bei stufenweise steigenden Temperaturen und jedesmaliger Trennung von der flüssigbleibenden Mutterlauge schliesslich bei 16—16·5° C.[3] schmolz und diesen Schmelzpunkt nach fortgesetzten Reinigungsversuchen nicht mehr änderte. Der letzte Antheil erstarrte selbst bei —23° auch dann nicht, wenn ein Krystallfragment der festen

---

[1] Sämmtliche Verbrennungen, die in dieser Abhandlung vorkommen, wurden mit gekörntem Bleichromat im offenen Rohre ausgeführt.

[2] De Luynes und Lionet geben als Siedepunkt des Orcindiäthyläthers 240—250° C. an.

[3] Der Schmelzpunkt wurde durch Umrühren einer grösseren Menge in Verflüssigung begriffener Substanz mit einem controlirten Thermometer bestimmt. Bei Bestimmung desselben nach der herkömmlichen Art im Capillarröhrchen wurde er bei 18—18·5 gefunden.

Verbindung eingeworfen wurde. Dieses flüssig bleibende Öl und die Zwischenfractionen wurden vorläufig nicht näher untersucht. Die feste Substanz aber erwies sich als reiner Orcindiäthyläther, wie aus den nachfolgenden Analysen erhellt.

I. 0·384 *g* trockener Substanz lieferten 1·0346 *g* CO_2 und 0·3105 *g* H_2O.
II. 0·2165 *g* trockener Substanz lieferten bei der Äthoxylbestimmung[1] 0·5598 *g* AgJ.
III. 0·1795 *g* trockener Substanz lieferten 0·4820 *g* CO_2 und 0·1445 *g* H_2O.
IV. 0·2250 *g* trockener Substanz lieferten bei der Äthoxylbestimmung 0·5833 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_7H_6(OC_2H_5)_2$
	I	II	III	IV	
C	73·47	—	73·26	—	— 73.33
H	8·98	—	8·94	—	— 8.88
OC_2H_5	—	49·52	—	49·63	— 50.00

Der Orcindiäthyläther, bisher nur in flüssigem und kaum reinem Zustande bekannt, bildet weisse Nädelchen, geschmolzen ein schwach gelblich gefärbtes Öl, besitzt einen schwachen aromatischen Geruch, ist vollkommen unlöslich in Wasser und wird von den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht aufgenommen. Sein corrigirter Siedepunkt lag bei einem auf 0° C. reducirten Drucke von 747·5 *mm* bei 250·9—251·9° C. (Correctur für herausragenden Faden 7·9°).

Zur besseren Charakterisirung des Orcindiäthyläthers haben wir den bisher unbekannten

Dibromorcindiäthyläther

dargestellt, indem wir zu einer kalten Auflösung des Äthers in der etwa 20 fachen Menge Eisessig solange unter fortwährendem Schütteln Brom zutropfen liessen, bis bleibende Gelbfärbung einen Überschuss des Halogens anzeigte. Vorübergehend trat dabei eine schöne grüne Färbung ein, die gegen Ende der Operation durch die Farbe des Broms verdrängt wurde. Auf

[1] Mit Zuhilfenahme von Essigsäureanhydrid.

Zusatz von schwefeligsäurehältigem Wasser wurde eine weisse krystallinische Substanz gefällt, die durch Umkrystallisiren aus heissem absoluten Alkohol leicht bis zum constanten Schmelzpunkte gereinigt werden konnte. Sie erwies sich als der zweifach gebromte Orcindiäthyläther.

I. 0·3412 *g* bei 100° C. getrockneter Substanz lieferten 0·4926 *g* CO_2 und 0·1382 *g* H_2O.

II. 0·195 *g* trockener Substanz lieferten bei der Brombestimmung nach der Kalkmethode 0·216 *g* AgBr.

III. 0·251 *g* trockener Substanz lieferten bei der Äthoxylbestimmung (unter Anwendung von Essigsäureanhydrid) 0·3503 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_7H_4Br_2(OC_2H_5)_2$
	I.	II.	III.	
C	39·37	—	—	39·05
H	4·49	—	—	4·14
Br......	—	47·22	—	47·34
OC_2H_5 ..	—	—	26·71	26·63.

Der Dibromorcindiäthyläther bildet weisse lange Nadeln, ziemlich schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol löslich. Von Eisessig wird die Verbindung in der Kälte nur wenig gelöst. Sie scheidet sich daher bei ihrer oben beschriebenen Darstellung noch vor dem Zusatze von Wasser schon während des Bromirens zum grossen Theile aus. Ihr Schmelzpunkt liegt zwischen 142 bis 144° C.

Bei der Einwirkung von Brom auf allerdings nicht vollkommen reinen Orcindiäthyläther entstand neben dem beschriebenen Dibromid noch eine geringe Menge einer zweiten krystallisirten bromhältigen Substanz und einer öligen Bromverbindung, welche beide vorläufig nicht untersucht wurden.

Fraction 165—170 (20 *mm*).

Diese Fraction stellte ein etwas dickliches gelbes Öl von schwachem aromatischen Geruche dar. Durch Einwirkung von Brom konnte aus diesem Producte keine krystallisirte Bromverbindung erhalten werden. Es war demnach frei von Orcindiäthyläther.

Obzwar seine Zusammensetzung genau der Formel eines vierfach äthylirten Orcins entsprach, muss es dem Äthoxylgehalte zufolge dennoch als ein Gemisch — wahrscheinlich von $C_7H_4(C_2H_5)_2(OC_2H_5)_2$ und $C_7H_4(C_2H_5)_3O(OC_2H_5)$ — angesehen werden.

Die Anwesenheit des Äthyläthers des sec.-t. Triäthylorcins in diesem Gemische ist mit Rücksicht auf den geringen Unterschied in den Siedepunkten dieser Verbindung und der jetzt in Rede stehenden Fraction als fast gewiss anzunehmen. Eben diese geringe Siedepunktdifferenz lässt eine vollkommene Trennung des einen Teträthylorcins von dem ihn begleitenden Isomeren durch fractionirte Destillation als unausführbar erscheinen. Vielleicht gelingt es uns später — vorläufig wurde in dieser Richtung bloss ein Vorversuch unternommen — die Existenz des Diäthyläthers des t. Diäthylorcins durch seine Überführung in das zugehörige Phenol exact nachzuweisen.

Für jetzt begnügen wir uns damit, die Ergebnisse der Analyse der Fraction 165—170° C. mitzutheilen.

I. 0·3290 *g* trockener Substanz lieferten 0·9185 *g* CO_2 und 0·3070 *g* H_2O.
II. 0·3107 *g* trockener Substanz lieferten bei der Äthoxylbestimmung unter Anwendung von Essigsäureanhydrid 0·4926 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_7H_4(C_2H_5)_3O(OC_2H_5)$	$C_7H_4(C_2H_5)_2(OC_2H_5)_2$
C	76·14	—	76·26	
H	10·36	—	10·16	
OC_2H_5 ..	—	30·25	19·06	38·12.

Fraction 175—180° C.[1]: sec.-t. Triäthylorcinmonäthyläther.

Die äusseren Eigenschaften dieser Fraction glichen bis auf geringe Unterschiede im Geruche und in der Consistenz denen der vorhergehenden.

Nicht bloss die Analyse, sondern auch die Überführung in das Phenol $C_7H_4(C_2H_5)_3O(OH)$, welches sich seinerseits genauer charakterisiren liess, machen es gewiss, dass hier eine einheit-

[1] bei 20 *mm*.

liche Verbindung der Formel $C_7H_4(C_2H_5)_3O(OC_2H_5)$ vorliegt. Die in der Einleitung mit Vorbehalt gegebene Structurformel derselben bedarf noch einer eingehenderen experimentellen Begründung, die wir uns für eine spätere Zeit vorbehalten.

Die Analyse führte zu nachfolgenden Werthen:

I. 0·3018*g* trockener Substanz lieferten 0·8462*g* CO_2 und 0·2788*g* H_2O.
II. 0·3394 *g* trockener Substanz lieferten bei der Äthoxylbestimmung unter Zuhilfenahme von Essigsäureanhydrid 0·3312 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_4(C_2H_5)_3O(OC_2H_5)$
	I.	II.	
C	76·47	—	76·26
H	10·26	—	10·16
OC_2H_5	—	18·69	19·06.

Sec.-t. Triäthylorcin.

Behufs Überführung des bei 175—180° siedenden Tetrathylorcins in sein zugehöriges Phenol wurde die Verbindung mit ihrem zehnfachen Gewichte Salzsäure vom specifischen Gewichte 1·1 drei Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Dabei färbte sich das Öl tief dunkel. Es wurde in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung wiederholt mit verdünnter Kalilauge geschüttelt. Der im Äther verbliebene kaliunlösliche Antheil, circa 50% der ursprünglich angewandten Verbindung betragend erwies sich zufolge seines Siedepunktes und Äthoxylgehaltes wesentlich als unverändertes Teträthylorcin. Der in die Lauge übergegangene Antheil des Reactionsproductes wurde dieser durch Ansäuern und Ausschütteln mit Äther entzogen und bis zum constanten Schmelzpunkte 142—144° C. aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. In diesem Zustande besass das Product die Zusammensetzung eines Triäthylorcins. Daneben entstand eine nicht unbeträchtliche Menge brauner harziger Substanzen, die einer Untersuchung unzugänglich schienen.

Ohne dass die Ausbeute an krystallisirtem Producte dadurch gesteigert wurde, nahm die Menge dieser Schmieren zu, wenn wir durch längeres Erhitzen mit Salzsäure die Zersetzung des Äthers weiter zu treiben versuchten, oder wenn wir das kaliunlösliche Product der dreistündigen Salzsäureeinwirkung nach der

Trennung von den phenolischen Producten abermals, ohne es vorher im Vacuum destillirt zu haben,mit Salzsäure kochten. Arbeiteten wir statt mit Chlor-, mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht = 1·7), so wurde zwar nur wenig indifferenter Substanz zurückerhalten, aber das so gewonnene kalilösliche Product zeigte keine Neigung zu krystallisiren. Offenbar ist das zuerst entstandene sec. t. Triäthylorcin der Einwirkung von Mineralsäuren gegenüber nicht sehr beständig, und jene harzigen Substanzen sind als Umwandlungsproducte desselben zu betrachten. Hat sich einmal eine gewisse Menge derselben gebildet, so wird, da sie die Krystallisation des Triäthylorcins hindern, die Gewinnung des Phenols sehr erschwert oder selbst unmöglich gemacht. Wir mussten uns daher, so mangelhaft dasselbe in Bezug auf Ausbeute an Triäthylorcin auch ist, mit dem oben beschriebenen Verfahren der Zerlegung des Teträthylorcins zufrieden geben.

Die krystallisirte Verbindung lieferte bei der Elementaranalyse die durch die Formel $C_{13}H_{20}O_2$ geforderten Werthe und ist daher im Hinblicke auf die Art ihrer Entstehung als Triäthylorcin anzusehen.

0·2600 *g* bei 100° C. getrockneter Substanz lieferten 0·7136 *g* CO_2 und 0·2273 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4(C_2H_5)_3O(OH)$
C........	74·84	75·00
H........	9·71	9·61.

Die Substanz erzeugte im Äthoxylapparate kein Jodsilber, war demnach äthoxylfrei.

Die Gegenwart eines Hydroxyls wurde durch die Fähigkeit des Körpers, ein Molekül Natriumhydroxyd zu neutralisiren, wahrscheinlich gemacht und durch die Überführung in ein leicht verseifbares Monacetylderivat vermittelst Essigsäureanhydrid vollends bewiesen.

0·3144 *g* bei 100° C. getrockneter Substanz wurden in reinem, über Kali destillirten Alkohol gelöst und nach Zusatz von einem Tropfen Phenolphtaleïnlösung mit einer Natronlauge, die im Cubikcentimeter 0·01358 *g*

NaOH enthielt, bis zur eben bemerkbaren bleibenden Rothfärbung versetzt. Hierzu wurden $4 \cdot 3\, cm^3 = 0 \cdot 0584\, g$ NaOH verbraucht, während für die Bildung von $C_7H_4(C_2H_5)_3O(ONa)$ $0 \cdot 0604\, g$ NaOH erforderlich gewesen wären. Der Endpunkt der Titration liess sich genügend scharf beobachten.

Das sec.-t. Triäthylorcin bildet farblose Nadeln, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, mässig löslich in Alkohol.

Sec.-t. Triäthylorcinmonacetat

entstand beim Erhitzen des Triäthylorcins mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat am Rückflusskühler. Bei Anwendung des reinen Phenols schied sich das Acetat nach Eingiessen des Reactionsproductes in Wasser im Verlaufe einiger Stunden krystallinisch aus und konnte aus Petroläther, der es in der Hitze leicht löst und beim Erkalten wieder herausfallen lässt, in schönen farblosen Krystallen vom constanten Schmelzpunkte 71—73° C. gewonnen werden.

Wir sind Herrn Dr. R. Köchlin für die krystallographische Untersuchung der Verbindung zu grossem Danke verpflichtet. Er theilt uns über die Krystalle des Triäthylorcinacetat Folgendes mit:

„Monosymmetrisch:

$$a : b : c = 0 \cdot 6369 : 1 : ?$$
$$\beta = 60° \; 8' \; 37''.$$

Die Krystalle sind kurzsäulenförmig; auftretende Formen:

$$c = (001), \; l = (110), \; m = (120)$$

$l : l'$ (über a) ....57° 50′
$l : m$ ....18° 56′
$c : m$ ....64° 10′."

Die Analysenergebnisse entsprachen der erwarteten Formel $C_7H_4(C_2H_5)_3O(OC_2H_3O)$:

$0 \cdot 3042\, g$ vacuumtrockener Substanz lieferten $0 \cdot 8019\, g$ CO_2 und $0 \cdot 2432\, g$ H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4(C_2H_5)_3O(OOC_2H_3)$
C	71·86	72·00
H	8·88	8·80.

Die quantitative Verseifung, welcher wir das Acetat unterwarfen, sowie die Analyse des durch diesen Process regenerirten Triäthylorcins liess keinen Zweifel übrig, dass die Verbindung hierbei in das Phenol, aus dem sie entstanden und Essigsäure zerfällt. Sie ist somit ein Essigsäureester des Triäthylorcins und dieses ein einatomiges Phenol.

0·4246 *g* vacuumtrockenen Acetats wurden in Alkohol gelöst, 25 cm^3 einer Natronlauge vom Titre 0·01358 *g* NaOH hinzugefügt, eine halbe Stunde am Rückflusskühler erhitzt und nach Zusatz von Phenolphtaleïn mit einer Salzsäurelösung zurücktitrirt, von der je ein Cubikcentimeter einem Cubikcentimeter der Lauge entsprach. Hierzu wurden 15·2 cm^3 HCl-Lösung verbraucht, so dass 9·8 cm^3 Lauge = 0·1331 *g* NaOH zur Verseifung des Acetats consumirt wurden.

Die Gleichung

$$C_7H_4(C_2H_5)_3O(OC_2H_3O)+2\,NaOH = C_7H_4(C_2H_5)_3O(ONa)+C_2H_3O_2Na$$

fordert 0·1358 *g* NaOH.

Nach beendigter Titration wurde mit Wasser verdünnt, Salzsäure im Überschusse hinzugefügt und mit Äther ausgeschüttelt. Dieser hinterliess nach der Destillation aus dem Wasserbade das Triäthylorcin vom Schmelzpunkte 192—193° C., von dem wir ausgegangen waren. Dasselbe wurde einmal aus Alkohol umkrystallisirt, wobei es den Schmelzpunkt nicht änderte, und verbrannt.

0·2877 *g* bei 100° C. getrockneter Substanz lieferten 0·7899 *g* CO_2 und 0·2502 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_4(C_2H_5)_2O(OH)$
C........	74·88	75·00
H........	9·66	9·61.

XVIII. SITZUNG VOM 17. JULI 1890.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. G. Tschermak übergibt eine Arbeit aus dem mineralogisch-geologischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz, unter dem Titel: „Rumpfit, ein neues Mineral", von Herrn Georg Firtsch.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. L. Boltzmann übersendet folgende im physikalischen Institute der k. k. Universität in Graz ausgeführte Arbeiten:

1. Über die Untersuchung elektrischer Schwingungen mit Thermoelementen," von Dr. Ignaz Klemenčič.

2. Über das Leitungsvermögen von Salzdämpfen in der Bunsenflamme," von Svante Arrhenius.

Das w. M. Herr Prof. L. v. Barth übersendet folgende drei Arbeiten aus seinem Laboratorium:

1. „Über das Orthodibrombenzol und Derivate desselben", von Felix Schiff.
2. „Zur Kenntniss des Papaverolins", von Karl Krauss.
3. „Über das Verhalten der Phenole und Oxysäuren gegen die Hydrosulfite der Alkalien", von Dr. Fritz Fuchs.

Ferner übersendet Herr Hofrath v. Barth eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Reichenberg: „Über die Verbindungen des Phtalimids und Phenolen", von Dr. Oscar Ostersetzer.

Das c. M. Herr Prof. F. Lippich in Prag übersendet eine Abhandlung: „Zur Theorie der Halbschatten-Polarimeter“.

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Innsbruck übersendet eine Abhandlung, betitelt: „Einige Sätze über Determinanten höheren Ranges“.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. E. Ludwig übersendet eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit: „Über die Darstellung von Glycocoll und über einige seiner Derivate,“ von Prof. Dr. J. Mauthner und Dr. W. Suida.

Herr Johannes Unterweger in Judenburg übersendet eine Abhandlung: „Über die kleinen Perioden der Sonnenflecken und ihre Beziehung zu einigen periodischen Erscheinungen der Erde.“

Herr Dr. Bohuslav Brauner, Privatdocent an der k. k. böhmischen Universität in Prag, übersendet eine vorläufige Mittheilung: „Volumetrische Bestimmung des Tellurs“.

Herr Prof. Dr. Zd. H. Skraup in Graz übersendet folgende drei Arbeiten aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Graz.

1. „Zur Substitution aromatischer Kohlenwasserstoffe“ von Dr. O. Srpek.
2. „Beitrag zur Kenntniss der Zinnverbindungen“, von Dr. G. Neumann.
3. „Über das Glykosamin“, von Dr. G. Pum.

Der Secretär legt ein versiegeltes Schreiben zur Wahrung der Priorität von Herrn Wladyslaw Ritter v. Dutczyński, k. k. Baurath a. D. in Wien, vor, mit der Inhaltsangabe: „Wesentliche Neuerungen, welche bei dem vom Einsender erfundenen, mit mechanischer Kraft zu betreibenden, lenkbaren Luftschiff projectirt sind und bisher bei anderen bekannt gewordenen Luftschiffconstructionen noch nicht in Anwendung gebracht wurden“.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht zwei in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeiten:

1. „Zur Kenntniss einiger vom Isobutyraldehyd derivirender zweiwerthiger Alkohole", von E. Swoboda und W. Fossek.

2. „Über Einwirkung von Blausäure auf Methyläthylacroleïn", von G. Johanny.

Ferner überreicht Herr Prof. Lieben eine Mittheilung des Prof. Dr. Zd. H. Skraup in Graz: „Über den Übergang der Maleïnsäure in Fumarsäure."[1]

Das w. M. Herr Prof. J. Loschmidt überreicht eine im physikalisch-chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeit, betitelt: „Zur Chemie des Accumulators," von Mathias Cantor in Wien.

Herr Dr. I. Herzig überreicht eine in Gemeinschaft mit Dr. S. Zeisel ausgeführte Arbeit unter dem Titel:

„Neue Beobachtungen über Bindungswechsel bei Phenolen. (VII. Mittheilung.) Die Äthylirung des Diresorcins."

Ferner überreicht Herr Dr. I. Herzig eine von ihm in Gemeinschaft mit Dr. S. Zeisel verfasste Notiz unter dem Titel: „Erkennung des Diresorcins namentlich im synthetischen Phloroglucin."

Über das Ortho-Dibrombenzol und Derivate desselben

von

Felix Schiff.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. v. Barth
an der k. k. Universität in Wien.

Die grosse Wichtigkeit der ortho-substituirten aromatischen Verbindungen für viele Synthesen und der sehr fühlbare Mangel einer bequemen Darstellungsweise des Ortho-Dibrombenzols haben mich veranlasst, dieser Frage näherzutreten und gleichzeitig einige der durch diesen Mangel verursachten Lücken in dem benachbarten Literaturgebiete zu beseitigen.

Bisher sind zur Darstellung des Ortho-Dibrombenzols zwei Verfahren bekannt: Nach dem älteren von Riese[1] eingeführten wird Benzol längere Zeit mit einem Bromüberschuss gekocht und die entstandenen Isomeren durch Krystallisation getrennt; nach dem anderen, von Körner[2] herrührenden Verfahren wird Ortho-Nitroanilin, welches, aus Acetanilid durch Nitriren und Verseifen mit Kalilauge darstellbar, zuerst diazotirt, das Perbromid dargestellt, dieses mit absolutem Alkohol zerlegt, aus dem entstandenen Nitrobrombenzol das entsprechende Bromanilin und daraus nach abermaliger Diazotirung und Zerlegung des Perbromides mit Natriumcarbonat das Ortho-Dibrombenzol gewonnen. Beide Methoden haben vor Allem den Nachtheil, dass sowohl beim Bromiren des Benzols als beim Nitriren des Acetanilids in Hauptmenge die entsprechenden Para- und nur in geringer Menge die Orthoverbindungen entstehen. Neben der

---

[1] Ann. d. Chemie u. Pharm., 164, S. 176.
[2] Jahresberichte der Chemie, 1875, S. 303.

schlechten Ausbeute liegt ein zweiter bedeutender Nachtheil in der Schwierigkeit, die niedrig schmelzende Ortho- vollkommen von Paraverbindung zu befreien; diese Schwierigkeit ist, wie ich später zeigen werde, bei dem nach Riese dargestellten Producte niemals überwunden worden. Das vermeintlich reine Ortho-Dibrombenzol war stets ein Gemenge der beiden Isomeren. Körner dagegen hat zwar unter Einhaltung bestimmter[1] Cautelen ein reines Ortho-Nitroacetanilid und daraus ein reines Ortho-Dibrombenzol erhalten, doch wird zur Darstellung in grösserem Masse seine Methode kaum Anwendung finden, da höchstens 15% des angewandten Acetanilids an Ortho-Nitroacetanilid erhältlich sind und dieses erst durch die lange Reihe der erwähnten Operationen in die gewünschte Verbindung überführt werden kann; und in der That wurde auch von anderen Forschern immer mit dem leichter darstellbaren Riese'schen Präparate gearbeitet.

Aus diesen Gründen habe ich den Umweg eingeschlagen, zuerst im Monobrombenzol die Parastelle zu besetzen, dadurch den Eintritt des zweiten Bromatoms an diese Stelle zu verhindern und diese Paraverbindung dann so zu bromiren, dass die beiden Brom einander benachbart sind. Letzteres hatte von vornherein grosse Aussicht auf Erfolg, da zu einem im Molekül vorhandenen Bromatom ein zweites meistens in Para- und in Ortho-, nur selten in Metastellung eintritt, und für den vorliegenden Fall konnte diese Wahrscheinlichkeit durch richtige Wahl des in Para befindlichen Substituenten bedeutend erhöht werden. Führt man nämlich als solchen die Nitro- (oder Sulfo-) Gruppe ein, welche bekanntlich in ihre Metastellung die neu eintretenden Substituenten zu bringen sucht, so wirken Brom und Nitro (respective Sulfo) im gleichen Sinne orientirend auf das zweite Bromatom ein, das also durch doppelten Einfluss in die Orthostellung zum anderen getrieben wird. Für die Einführung speciell der Nitrogruppe spricht sehr die dadurch gesteigerte Reactionsfähigkeit des Broms, was mir besonders erwünscht war, da ich die hier dargestellten Verbindungen für synthetische Versuche möglichst geeignet machen

---

[1] Jahresber. d. Chemie, 1875, S. 345.

wollte. Es soll nun gezeigt werden, dass sich obige Voraussetzungen vollkommen bestätigt haben.

Die Darstellung des *p*-**Nitrobrombenzols** habe ich nach den darüber vorliegenden Angaben ausgeführt, indem ich Brombenzol allmälig in die 6- bis 7fache Menge in Eis möglichst gut gekühlter Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1·53 eingoss, worauf das Ganze erstarrte, das nun in Wasser gegossen, abgesaugt, gewaschen und getrocknet wurde. Man erhält so ganz ohne Verlust die theoretische Menge an rohem Nitroproducte, welches, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, die schwer lösliche Paraverbindung vom Schmelzpunkte 126—127° sofort vollkommen rein liefert, während aus der alkoholischen Mutterlauge die Orthoverbindung erst nach wiederholtem, sehr lange fortgesetztem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 41° erreichte. Dies zusammengehalten mit dem Umstande, dass die Ausbeute an Paraverbindung circa 80%, die an Orthoverbindung circa 20% beträgt, zeigt am deutlichsten, um wie viel mehr jene Verbindung zur Darstellung eines *o*-Dibrombenzols geeigneter ist, als diese, dass es also unzweckmässig wäre, den Körner'schen Weg etwa dadurch abzukürzen, dass man statt des Ortho-Nitroanilins das Ortho-Nitrobrombenzol als Ausgangsmaterial wählt.

Die Bromirung des *p*-Nitrobrombenzols habe ich auf verschiedene Weise versucht, anfangs mit negativem Resultate; weder bei gewöhnlicher, noch bei Siedetemperatur des Broms wirkt dasselbe auf die in Eisessig oder Äther gelöste Substanz, weder wochenlanges Erhitzen, noch Zusatz von Jod führten zu einem Erfolge. Das Brom unter Druck einwirken zu lassen, war nicht rathsam, da die NO_2-Gruppe dabei leicht durch den gebildeten HBr reducirt werden konnte. Dagegen erwies sich die von Scheufelen[1] in die Wissenschaft eingeführte Methode des Bromirens im geschlossenen Rohre bei Gegenwart von Eisenchlorid auch hier als vorzüglich. Genau nach Scheufelen's Angabe wurde das Brom getrocknet und mittelst Bürette in theoretischer Menge nebst der zur vollständigen Umsetzung in Eisen-

---

[1] Ann. d. Chemie, 231, S. 152.

bromid nöthigen Menge sublimirten Eisenchlorids hinzugefügt. Statt letzteres zu wägen, wobei es immer Feuchtigkeit anzieht, benützte ich mit Vortheil eine bürettenartige Vorrichtung: Ich liess das Eisenchlorid aus dem mit durchbohrtem Pfropfen geschlossenen Präparatenglase in eine mit zwei Marken getheilte Glasröhre fallen, welche durch einen mit Quetschhahn verschliessbaren Schlauch mit einem bis zum Boden der Einschmelzröhren reichenden Glasrohr verbunden war; durch Öffnen des Hahnes, Ablassen des Chlorids von einer Marke zur anderen kann man unter Ausschluss der Feuchtigkeit in kürzester Zeit eine grosse Anzahl von Röhren füllen. Nach mehreren Vorversuchen bei verschiedener Temperatur und Dauer der Einwirkung habe ich als günstigste Bedingungen die folgenden gefunden: Die Röhren wurden mit 20 *g* Substanz, der entsprechenden Menge Brom und Eisenchlorid beschickt, und auf 85—90° während 50 Stunden erhitzt, nach welcher Zeit weiteres Erhitzen keinen Druck mehr im Rohre erzeugt.

Die Verarbeitung des Reactionsproductes geschah in folgender Weise: Der rothbraune zähflüssige Röhreninhalt, der noch schwach nach Brom riecht, wurde in Wasser gegossen und bis zum Verschwinden der Eisenreaction gewaschen, wobei er bald erstarrt. Das Waschwasser habe ich nach Zusatz von Kalilauge theils durch Destillation mit Wasserdampf, theils durch Ausschütteln mit Äther auf Aniline geprüft, jedoch mit negativem Resultate. Die gewaschene Masse wurde in heissem, 90%-igem Alkohol gelöst, aus welchem sich beim Erkalten weisse Blättchen, zuweilen Nadeln vom Schmelzpunkte 58—59° abscheiden; man erhält dabei von dieser Verbindung sogleich circa 50% der theoretischen Menge des zu erwartenden Dibrom-Nitrobenzols. Aus der alkoholischen Mutterlauge fallen weitere Fractionen als braunes Öl aus, das sehr schwer zum Erstarren zu bringen ist, weshalb es am besten nach Abdestilliren des Alkohols und Trocknen mit Chlorcalcium im Vacuum destillirt und das hellgelb übergehende, nun leicht erstarrende Öl wieder aus Alkohol umkrystallisirt wird. Auf diese Weise werden neben Spuren unveränderter Substanz im Ganzen circa 90% der theoretischen Menge der neuen Verbindung gewonnen. Dieselbe erwies sich bei der Analyse als ein **Dibrom-Nitrobenzol:**

I. 0·3388 g gaben 0·3228 g Kohlensäure und 0·0392 g Wasser.
II. 0·2065 g lieferten mit Kalk 0·2783 g Bromsilber.

	Berechnet für $C_6H_3Br_2NO_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	25·67	25·97	—
H	1·07	1·28	—
Br	56·84	—	57·22
N	4·99	—	—
O	11·41	—	—

Diese Substanz ist vollkommen identisch mit dem von Körner[1] durch Nitriren seines *o*-Dibrombenzols erhaltenen Nitroproducte vom Schmelzpunkte 58·6°. Auch meine Verbindung schmilzt bei 58—59°, krystallisirt bald in Nadeln, bald in Prismen oder Blättchen, ist in Alkohol und in Eisessig leicht löslich, lässt sich sublimiren und ist mit Wasserdämpfen flüchtig; die Farbe ist aber nicht grünlichgelb, sondern weiss, mit schwachem Stiche ins Gelbliche. Da aus dem *p*-Nitrobrombenzol auch die Entstehung des bei 61°, also nur um 3° höher schmelzenden *m*-Dibrom-Nitrobenzols möglich wäre, so habe ich, um die Identität der vorliegenden mit der von Körner dargestellten Verbindung ausser Frage zu setzen, nach seiner Vorschrift[2] alkoholisches Ammoniak mehrere Tage bei 190° einwirken lassen und nach Umkrystallisiren des Röhreninhaltes aus heissem Wasser hellgelbe, leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkte 104° erhalten, während das Meta-Dibrom-Nitrobenzol ein bei 151° schmelzendes, schwer lösliches Brom-Nitroanilin liefern müsste. In einem zweiten Versuche wurden die für die Darstellung dieser letzteren Verbindung von Körner angegebenen Bedingungen[3] (12- bis 15stündiges Erhitzen auf 155—160°) genau eingehalten, nie aber das bei 151° schmelzende Product erhalten, wodurch bewiesen ist, dass vorliegendes Dibrom-Nitrobenzol kein Gemenge von Ortho- und Meta-, sondern nur Orthoverbindung ist und dass jene Gesetzmässigkeit, welche die Stellung der

[1] Jahresber. d. Chemie, 1875, S. 305.
[2] l. c., S. 350.
[3] l. c., S. 348.

Substituenten zu einander beeinflusst, hier eine schöne Bestätigung findet.

Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure habe ich einen kleinen Theil des Dibrom-Nitrobenzols in das ebenfalls schon von Körner erhaltene Dibromanilin verwandelt und bin durch Behandeln desselben mit Äthylnitrit zum **Ortho-Dibrombenzol** gelangt. Dasselbe ist ebenso wie das nach Riese oder das nach Körner dargestellte eine stark lichtbrechende, eigenthümlich riechende Flüssigkeit vom Siedepunkte 224° und zeigt auch das vom Meta-Dibrombenzol verschiedene Verhalten,[1] indem es sich in kalter rauchender Salpetersäure unter Erwärmen löst und dann auf Wasserzusatz ein anfangs öliges Nitroproduct liefert. Dagegen erstarrt mein *o*-Dibrombenzol in einer Kältemischung von Chlorcalcium und Schnee schon bei —5° und schmilzt dann bei —1°. Riese, wie V. Meyer und Stüber[1] haben beobachtet, dass das Ortho-Dibrombenzol erst bei —25° und auch dann erst nach Berührung mit einem Glasstabe erstarre, während V. Meyer und Wurster[2] später fanden, dass die Verbindung, welche sie durch sehr häufiges Ausfrieren und Absaugen von Para-Dibrombenzol befreit glaubten, nicht mehr zum Erstarren zu bringen sei, ohne dadurch die Frage entschieden zu haben, ob Riese ein unreines Präparat hatte oder dieses Nichterstarren Folge von Unreinheit sei. Dem gegenüber muss hier bemerkt werden, dass ein nach dieser letzteren Methode angeblich ganz von Paraverbindung befreites, wasserhelles, bei 224° siedendes Präparat nach dreijährigem Stehen im hiesigen Laboratorium noch sehr bedeutende Mengen an fester Substanz absetzte; die vollständige Trennung der beiden Isomeren scheint also kaum möglich, jedenfalls waren sämmtliche Präparate, welche die genannten Forscher in Händen hatten, nicht rein. Dagegen ist das von mir dargestellte *o*-Dibrombenzol a priori frei von Para- und, wie oben nachgewiesen, auch frei von Metaverbindung, und zeigt diese grössere Reinheit auch thatsächlich durch den um 20° höheren Erstarrungspunkt.

Dieser Beweis ist demnach ganz unabhängig davon, ob Körner's Ortho-Dibrombenzol rein oder unrein gewesen, sondern setzt, da nur die Abwesenheit der Metaverbindung nachzu-

[1] Ann. d. Chemie u. Pharm., 165, S. 178, 169.

[2] Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch., 6, S. 1492; 7, S. 1561.

weisen war, bloss die Reinheit des Meta-Dibrombenzols voraus, mit welchem Körner gearbeitet und welches in seinen Eigenschaften mit dem von anderen Forschern erhaltenen vollkommen übereinstimmt. Die früher besprochene Identität des von Körner und des von mir dargestellten Ortho-Dibrom-Nitrobenzols war also für die Reinheit meines Ortho-Dibrombenzols weder erforderlich, noch beweisend, wohl aber kann umgekehrt aus letzterer geschlossen werden, dass auch Körner's Ortho-Dibrom-Nitrobenzol rein war. Dies wird nun in auffallendster Weise dadurch bestätigt, dass auch Körner's aus Nitroanilin dargestelltes Ortho-Dibrombenzol bei $-6°$ erstarrte, womit die von V. Meyer[1] in Frage gestellte Reinheit des Körner'schen Präparates vollkommen erwiesen ist. Die Nachtheile der Darstellungsweise desselben habe ich bereits früher erwähnt.

Im Anschlusse hieran sei nebenbei erwähnt, dass das **Meta-Dibrombenzol** in einer Kältemischung von Kohlensäure und Äther erstarrt und dann bei $+1$ bis $+2°$ schmilzt.

Da das Dibrom-Nitrobenzol bei mehreren damit begonnenen synthetischen Versuchen noch nicht die gehoffte Reactionsfähigkeit zeigte, so habe ich eine zweite Nitrogruppe in die Verbindung eingeführt. Ich bin dadurch zu **Ortho-Dibrom-Dinitrobenzolen** gelangt, über welche eine kurze Abhandlung Austen's[2] besteht, der durch Nitriren des *o*-Dibrombenzols drei Dinitroverbindungen erhielt, von denen er nur zwei, und auch diese ohne Angabe der Constitution und ohne Beleganalysen mit wenigen Worten beschreibt. Da sein Ausgangsmaterial das Riese'sche Präparat war und daher, wie aus dem Vorhergehenden folgt, ein Gemenge von *o*- und *p*-Dibrombenzol gewesen sein muss, so ist es nicht zu verwundern, dass ich zu anderen Verbindungen gelangte; vor Allem habe ich das in Eisessig schwer lösliche, bei 158° schmelzende Product nicht erhalten, es ist somit ungemein wahrscheinlich, dass dasselbe identisch ist mit dem von Austen an anderer Stelle[3] beschriebenen Para-Dibrom-Dinitrobenzol vom Schmelz-

[1] l. c.

[2] Ber. d. deutsch. chem. Gesell., 8, S. 1182.

[3] Ebendaselbst 9, S. 622.

punkte 159°, also nur von der Unreinheit des Ortho-Dibrombenzols herrührt.

Das Nitriren des Dibrom-Nitrobenzols habe ich in folgender Weise ausgeführt: Die Substanz wurde in der zehnfachen Menge concentrirter Salpetersäure (spec. Gew. 1·53) gelöst, mit der zehnfachen Menge concentrirter Schwefelsäure versetzt und 12^h am Wasserbade erwärmt. Beim Eingiessen des Säuregemisches in viel Wasser fällt ein gelbliches Öl, das nach längerem Stehen erstarrt; es wurde abfiltrirt und zur vollständigen Entfernung eingeschlossener Säure nochmals unter Wasser geschmolzen. Abgepresst und getrocknet stellt es eine gelblich weisse Masse dar, mit intensivem scharfen Geruche. In heissem Eisessig gelöst, fällt beim Erkalten ein Krystallbrei weisser Nadeln aus, welche von der Mutterlauge abgesaugt wurden und nach Umkrystallisiren aus heissem Alkohol bei 114—115° schmolzen. Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz ergab die Formel eines Dinitro-Dibrombenzols:

0·3625 *g* gaben 0·2940 *g* Kohlensäure und 0·0207 *g* Wasser.
0·4135 *g* lieferten nach Dumas 30·8 cm^3 Stickstoff bei 22° und 757·6 *mm* Barom.
0·4125 *g* gaben mit Kalk geglüht 0·4817 *g* Bromsilber.

	Berechnet für $C_6H_2Br_2N_2O'_4$	Gefunden I.	II.	III.
C	22·12	22·12	—	—
H	0·61	0·63	—	—
Br	8·60	—	8·47	—
N	48·99	—	—	49·57
O	19·67	—	—	—

Diese Verbindung, welche ich inzwischen als α-Dinitro-Dibrombenzol bezeichne, ist in Wasser, auch kochendem, unlöslich, schwer löslich in Petroleumäther, kaltem Eisessig und Alkohol, leichter in heissem Eisessig und Alkohol, ebenso in Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform; in Salpetersäure ist sie löslich und wird durch Wasserzusatz vollständig ausgefällt. Sie krystallisirt aus Eisessig in farblosen, gut ausgebildeten Krystallen, die denen der β-Verbindung ungemein ähnlich sind,

zur Messung aber nicht geeignet waren; aus Schwefelkohlenstoff je nach der Concentration in weissen decimeterlangen Nadeln oder in dünnen Blättchen, aus Petroleumäther in feinen seidenglänzenden Nadeln. Sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig und lässt sich leicht sublimiren.

Körner[1] hat aus dem Meta-Dibrombenzol ein bei 117° schmelzendes Dinitroproduct erhalten; die Dinitroverbindungen des Ortho- und des Meta-Dibrombenzols differiren also im Schmelzpunkte um nur 3°, ganz ebenso wie die Mono-Nitroverbindungen vom Schmelzpunkte 58°, respective 61°.

Aus der Eisessig-Mutterlauge dieser α-Verbindung krystallisirt nach weiterem Concentriren eine Fraction, die zwischen 50° und 60°, nach Umkrystallisiren aus Alkohol bei 71° schmilzt und aus kleinen weissen Nadeln besteht. Die Stickstoffbestimmung ergab auch für diese Verbindung die Formel eines Dinitro-Dibrombenzols.

0·5515 *g* im Vacuum getrocknet gaben 40·5 cm^3 Stickstoff bei 19·5° und 753 *mm* Barom.

	Berechnet für $C_6H_2Br_2N_2O_4$	Gefunden
N........	8·60	8·34

Dieses β-Dinitro-Dibrombenzol unterscheidet sich von der α-Verbindung ausser im Schmelzpunkte 71° durch die leichte Löslichkeit in Eisessig und Alkohol; ferner krystallisirt es aus Schwefelkohlenstoff nicht in langen Nadeln, sondern in kleinen rhombischen Tafeln, ähnlich wie aus Eisessig. Aus diesem letzteren Lösungsmittel habe ich sehr gut ausgebildete Krystalle erhalten.

Herr Prof. v. Lang, welchem ich an dieser Stelle meinen besten Dank hiefür ausspreche, hatte die Freundlichkeit, die Krystalle zu messen und mir hierüber Folgendes mitzutheilen:

„Krystallsystem rhombisch.

Elemente $a:b:c = 1:0·8541:0.5700$.

Beobachtete Formen: 010, 100, 001, 110, 101, 111.

Die Krystalle sind tafelförmig durch das Vorherrschen der Fläche 010.

[1] Jahresber. d. Chemie, 1875, S. 333.

Die Krystalle der α-Verbindung (Schmelzpunkt 114°) hatten ganz das gleiche Aussehen und die gleiche Farbe, doch eigneten sich dieselben ihrer abgerundeten Flächen wegen nicht zur Messung."

Um die Constitution dieser beiden Dibrom-Dinitrobenzole nachzuweisen, habe ich die Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf die α-Verbindung und das Verhalten beider Verbindungen gegen alkoholisches Ammoniak untersucht.

Die α-Dinitroverbindung wurde mit concentrirter Salzsäure übergossen, am Sandbade erwärmt und allmälig die doppelte Menge, als nach der Theorie zur Reduction der beiden Nitrogruppen erforderlich, an Zinn hinzugefügt. Bei der Reaction lassen sich deutlich zwei Phasen unterscheiden; anfangs schmilzt die Substanz zu einem hellgelben Öle, nach weiterem Erwärmen jedoch scheidet sie sich als fester grauer Körper ab und geht erst nach mehrstündigem Kochen in Lösung. Dieselbe wird anfangs röthlich, dann grünlichgelb, und beim Erkalten scheidet sich das Zinnchlorür-Doppelsalz in weissen glänzenden Flocken aus. Es wurde abgesaugt, in Wasser, worin es leicht löslich, aufgelöst und in überschüssiges dunkelgelbes Schwefelammonium eingegossen, wobei ein weisses krystallinisches Pulver niederfällt, welches abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und in Alkohol gelöst wurde. Mit so viel Wasser verdünnt, dass in der Wärme Alles gelöst bleibt, scheidet die Lösung beim Erkalten weisse Nadeln ab; dieselben schmelzen bei 137°, wurden abgesaugt, bei 100° getrocknet und analysirt. Die Analysen bestätigten die erwartete Formel eines **Dibrom-Phenylendiamins.**

0·3605 *g* gaben 0·3595 *g* Kohlensäure und 0·0755 *g* Wasser.
0·3687 *g* gaben 34 *cm*³ Stickstoff bei 21° und 752 *mm* Barom.
0·2038 *g* gaben mit Kalk geglüht 0·2900 *g* Bromsilber.

	Berechnet für $C_6H_2Br_2N_2$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	27·13	27·19	—	—
H	2·26	2·32	—	—
Br	10·55	—	10·38	—
N	60·06	—	—	60·40

Aus circa 20%igem Alkohol, ebenso aus Chloroform, krystallisirt die Base in rein weissen, silberglänzenden Nadeln, dieselben dienten als Analysenmaterial; aus 90% oder absolutem Alkohol dagegen fallen dünne Blättchen, mit einem Stiche ins Röthliche. Der Schmelzpunkt des rein weissen Präparates ist sehr scharf bei 137°, unter plötzlicher Zersetzung, Braunfärbung und Aufschäumen; je länger aber die Verbindung mit Alkohol in Berührung und je stärker derselbe ist, umso dunkler roth wird das Präparat, wobei der Schmelzpunkt merkwürdigerweise steigt, ohne noch bei 150° constant oder scharf zu werden. Diese Blättchen lassen sich wieder durch Krystallisiren aus ganz verdünntem Alkohol in die weissen Nadeln verwandeln.

Die Base lässt sich nicht unverändert sublimiren, sondern zersetzt sich dabei unter Entwicklung violetter Dämpfe; in Wasser, auch kochendem, sowie in Petroleumäther ist sie unlöslich, in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol in der Wärme, in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Eisessig, Essigäther, Anilin leicht löslich.

In Salpetersäure löst sie sich mit dunkelrother, in Salzsäure mit blassrother Farbe.

Die salzsaure Lösung gibt mit Eisenchlorid rubinrothe Färbung und Niederschlag, mit Kaliumbichromat wird sie dunkelroth gefärbt, zeigt also die charakteristischen Farbenreactionen des Ortho-Phenylendiamins. Wie dieses gibt es auch mit anderen Metallsalzen Niederschläge: mit Quecksilberchlorid einen gelblichweissen, flockigen, in heissem Wasser löslichen, mit Silbernitrat einen weissen flockigen, leicht in Wasser löslichen Niederschlag, aus dessen wässeriger Lösung beim Erwärmen metallisches Silber abgeschieden wird.

In weiterer Analogie mit dem Ortho-Phenylendiamin sind auch bei dieser Base das Sulfat und Oxalat schwer löslich und fallen aus der salzsauren Lösung mit schwefelsaurem, respective oxalsaurem Ammoniak. Das Chlorhydrat, aus der ätherischen Lösung der Base durch Einleiten von Salzsäuregas dargestellt, ist ein blassrothes, in Wasser sehr leicht lösliches Pulver.

Um die in Rede stehende Verbindung unzweifelhaft als ein Dibrom-Ortho-Phenylendiamin zu charakterisiren, habe ich daraus in derselben Weise, wie Hinsberg[1] aus dem Ortho-Phenylen-

[1] Ber. d. deutsch. chem. Gesell., 17, S. 323.

diamin eine Chinoxalinverbindung dargestellt. Eine alkoholische Lösung von 0·85 *g* Base wurde in eine heisse Eisessiglösung von 0·67 *g* (der theoretischen Menge) Phenanthrenchinon eingegossen. Sogleich fallen hellgelbe Flocken, welche abgesaugt, gewaschen, getrocknet und in heissem Chloroform gelöst wurden. Beim Erkalten krystallisiren schwefelgelbe feine Nadeln, die bei 286° schmelzen und bei 100° getrocknet zur Analyse dienten. Dieselbe führt zur erwarteten Formel eines Diphenylen-Dibromchinoxalins, respective Dibrom-Phenanthracins.[1]

0·1738 *g* gaben 0·3460 *g* Kohlensäure und 0·0390 *g* Wasser.

	Berechnet für $C_{20}H_{10}Br_2N_2$	Gefunden
C	54·86	54·29
H	2·29	2·49

Die Verbindung lässt sich unzersetzt sublimiren, ist in Wasser, Eisessig, Petroleumäther unlöslich, in Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol schwer löslich. Sie gibt die charakteristische Azinreaction, indem mit concentrirter Schwefelsäure dunkelviolette Lösung und dann auf Wasserzusatz gelbe flockige Fällung eintritt; von Salpetersäure wird sie dunkelgefärbt; durch Salzsäure wird sie nicht verändert, im Gegensatze zu der aus *o*-Phenylendiamin, aber in Analogie mit der aus Monobrom-*o*-Phenylendiamin[2] dargestellten Chinoxalinverbindung.

Durch all' dieses ist die bei 138° schmelzende Verbindung mit Sicherheit als ein Dibrom-Ortho-Phenylendiamin gekennzeichnet.

Wie früher erwähnt, hat Körner aus Meta-Dibrombenzol eine bei 117° schmelzende Dinitroverbindung dargestellt; es war daher von Interesse, mein bei 114—115° schmelzendes Ortho-Dibrom-Dinitrobenzol von jenem scharf zu unterscheiden. Da Körner durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak aus seiner Verbindung ein bei 178° schmelzendes (nicht analysirtes)

[1] Im Sinne der von Hinsberg, Annalen 237, S. 330, eingeführten Nomenclatur.

[2] Hinsberg, Ber. d. deutsch. chem. Gesell., 18, S. 1228.

Product erhielt, so habe ich nach dieser Richtung meine Verbindung untersucht.

Dieselbe färbt sich, mit alkoholischem Ammoniak übergossen, gelb und löst sich in der Kälte langsam, beim Kochen sogleich zu einer dunkelgelben Flüssigkeit; auf diese Weise werden aber, selbst bei Anwendung eines grossen Überschusses von alkoholischem Ammoniak nur circa 60% in die unten beschriebene Verbindung verwandelt. Diese Umwandlung ist dagegen eine vollständige, wenn die Reaction im geschlossenen Rohre durch zweistündiges Erhitzen auf 110—120° vorgenommen wird. Der Röhreninhalt, nach dem Erkalten aus orangegelben dicken Nadeln und einer dunkelrothen Flüssigkeit bestehend, wird ausgegossen und die Krystalle von der Mutterlauge abgesaugt. Letztere wurde mit Schwefelkohlenstoff und Chlorwasser, sowie mit Silbernitrat auf etwa vorhandenes Bromammonium geprüft, jedoch mit negativem Resultate; die Reaction kann daher nicht in der Substitution von Brom durch die Amidogruppe bestanden haben.

Die abgesaugten Krystalle, nochmals aus heissem verdünnten Alkohol umkrystallisirt, stellen orangegelbe Nadeln dar, welche bei 204—205° schmelzen, also von Körner's oben erwähnter Verbindung verschieden sind und sich bei der Analyse als ein **Dibrom-Nitroanilin** erwiesen.

0·3408 *g* gaben 0·3010 *g* Kohlensäure und 0·0510 *g* Wasser.
0·2733 *g* lieferten 22·7 cm^3 Stickstoff bei 24° und 753 *mm* Barom.

	Berechnet für $C_6H_4Br_2N_2O_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	24·37	24·09	—
H	1·36	1·66	—
N	9·47	—	9·22
Br	53·96	—	—
O	10·83	—	—

Diese Verbindung ist in Wasser, auch kochendem, nur sehr schwer, in Alkohol, Äther, Benzol, Toluol leicht löslich. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich leicht, in concentrirter Salpetersäure erst beim Erwärmen, in concentrirter Salzsäure auch beim Erwärmen nur sehr wenig und wird aus diesen

Lösungen durch Wasser wieder unverändert ausgefällt, besitzt also keinen basischen Charakter. Beim Kochen mit Kalilauge findet keine Ammoniakentwicklung statt.

Sie lässt sich leicht sublimiren und verbreitet beim Erwärmen einen intensiven Geruch, der deutlich an den des Bienenwachses erinnert.

Diese leichte Reductionsfähigkeit der einen der beiden Nitrogruppen durch alkoholisches Ammoniak ist, wie Laubenheimer[1] gezeigt hat, charakteristisch für Ortho-Dinitroverbindungen. Hiedurch finden also die beim Dibrom-Phenylendiamin erbrachten Beweise für das Vorhandensein eines Ortho-Phenylendiamins eine weitere Bestätigung, indem durch die Reaction mit alkoholischem Ammoniak nachgewiesen ist, dass das Dibrom-Dinitrobenzol (Schmelzpunkt 114—115°) ein Ortho-Dinitrobenzol ist.

Solcher Ortho-Dibrom-Ortho-Dinitrobenzole, respective Phenylendiamine sind aus dem Dibrom-Nitrobenzol vom Schmelzpunkte 58° (1:2:4) zwei möglich: nämlich $Br:Br:NO_2:NO_2$ entweder 1:2:3:4 oder 1:2:4:5; daraus können dann im Ganzen drei Dibrom-Nitroaniline entstehen, nämlich $Br:Br:NO_2:NH_2$ entweder 1:2:3:4 oder 1:2:4:3 oder 1:2:4:5 (welches identisch mit 1:2:5:4).

Führt nun die Elimination der Amidogruppe aus dem Dibrom-Nitroanilin zu einem neuen *o*-Dibrom-Nitrobenzol, so ist die erstgenannte Stellung 1:2:3:4 bewiesen; gelangt man aber wieder zu dem ursprünglichen, so sind die beiden anderen Fälle möglich.

Die Elimination der Amidogruppe habe ich mit Äthylnitrit in folgender Weise ausgeführt:

Absoluter Alkohol, in Eis gekühlt, wurde mit salpetriger Säure (aus Salpetersäure und arseniger Säure) gesättigt und das Dibrom-Nitroanilin eingetragen, wobei die Flüssigkeit roth gefärbt wird und nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade Lösung eintritt. Erst nachdem das überschüssige Äthylnitrit entwichen, tritt unter heftigem Aufschäumen lebhafte Gasentwicklung ein,

---

[1] Ber. d. deutsch. chem. Gesell., 11, 1155.

die Flüssigkeit verdampft zum grössten Theile und ein hellgelbes Öl scheidet sich ab. Mit Wasserdampf destillirt, geht eine leicht erstarrende weisse Substanz über, die, nachdem sie abfiltrirt und aus verdünntem Alkohol einmal umkrystallisirt worden, je nach der Concentration desselben in weissen Nadeln oder Blättchen ausfällt, bei 58° schmilzt und mit alkoholischem Ammoniak auf 180° mehrere Tage erhitzt, wieder das bei 104° schmelzende hellgelbe Brom-Nitroanilin liefert.

Es liegt demnach wieder das ursprüngliche Dibrom-Nitrobenzol vor, d. h. bei der Reduction des aus demselben dargestellten Dibrom-Dinitrobenzols mit alkoholischem Ammoniak ist die in Orthostellung neu eingetretene Nitrogruppe amidirt worden.

Die früher genannten zwei möglichen Fälle für das beschriebene Dibrom-Nitroanilin sind also:

NO_2 / NH_2 / I / Br / Br   oder NO_2 / NH_2 / II / Br / Br

Zur Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln habe ich folgenden Weg eingeschlagen: Das dieser Verbindung zu Grunde liegende, mehrfach erwähnte Dibrom-Nitrobenzol wurde reducirt und dies Dibromanilin nitrirt, wobei wieder zwei Dibrom-Ortho-Nitroaniline entstehen können, nämlich:

NH_2 / NO_2 / 1 / Br / Br   oder NH_2 / NO_2 / 2 / Br / Br

Durch Vergleichung eines auf diese Weise erhaltenen mit dem früher beschriebenen Dibrom-Nitroanilin lässt sich die gesuchte Constitution bestimmen; je nachdem dieselbe der Formel I oder II entspricht und die andere damit verglichene Verbindung die Form 1 oder 2 besitzt, werden vier verschiedene Combinationsfälle eintreten. Dieselben lassen sich in folgendes Schema bringen:

Erhält man bei der zweiten Darstellung ein Dibrom-Nitroanilin, welches mit dem in Frage stehenden:

A) identisch ist, so liegt die Combination 1 mit I vor, die gesuchte Constitution ist demnach I;

B) verschieden ist und bei der Reduction ein Ortho-Phenylendiamin liefert, das mit dem früher beschriebenen:

a) identisch ist, so folgt daraus die Combinatian von 2 mit II, also die Constitutionsformel II;

b) verschieden ist, so sind die Combinationen 1 mit II und 2 mit I möglich, zwischen welchen folgendermassen entschieden wird: Gibt das Dibrom-Nitroanilin der zweiten Darstellung mit Äthylnitrit:

α) das ursprüngliche Dibrom-Nitrobenzol, so liegt Combination 1 mit II vor, mithin die Constitution II;

β) ein anderes Dibrom-Nitrobenzol, dann folgt die Combination 2 mit I, demnach die Constitution I.

Dieses Verfahren musste also für alle möglichen Fälle Aufschluss geben, es wäre denn, dass sich bei der zweiten Darstellung weder 1 noch 2 gebildet, sondern ausschliesslich das Dibrom-Meta-Nitroanilin.

Der sub *A)* genannte Fall ist a priori der wahrscheinlichste; denn die zweite in Dibrom-Nitrobenzol eintretende Nitrogruppe findet die Parastellung zu dem einen Bromatom noch frei, wird sich daher nach analogen Fällen mit Vorliebe an diesen Platz begeben, welcher in Bezug auf das zweite Bromatom gleichwerthig ist mit der anderen, der ersten Nitrogruppe benachbarten Stellung.

Demnach habe ich zuerst das Dibrom-Anilin dargestellt, welches bereits Körner ebenfalls durch Reduction der Nitroverbindung erhalten hat. Dieselbe wurde mit Zinn und Salzsäure behandelt, das Zinnchlorid-Doppelsalz mit concentrirter Salzsäure gefällt, abgesaugt, in Wasser gelöst und mit überschüssigem Schwefelammonium zerlegt; der weisse krystallinische Niederschlag, aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt, gibt weisse silberglänzende Blättchen, die bei 80° schmelzen und auch in verdünnten Mineralsäuren löslich sind. Es ist somit identisch mit Körner's *o*-Dibrom-Anilin, dessen basische Eigenschaften zum

Unterschiede von der Metaverbindung (Schmelzpunkt 79°) er hervorhebt. Zur weiteren Charakteristik der Verbindung sei erwähnt, dass sie in Wasser unlöslich, in Alkohol und Äther leicht löslich ist, schon am Wasserbade unverändert sublimirt, starken Silberglanz und einen dem des Naphtalins täuschend ähnlichen Geruch besitzt.

Dieses Dibrom-Anilin habe ich zuerst acetylirt, dann nitrirt und hierauf die Acetylgruppe verseift, und zwar in analoger Weise, wie Beilstein und Kurbatow[1] mit dem Dichlor-Anilin verfahren sind.

Die Base wurde in Eisessig gelöst und Acetylchlorid allmälig hinzugefügt, wobei heftige Reaction und Festwerden der ganzen Masse eintritt. Dieselbe verflüssigt sich erst wieder nach längerem Kochen am Rückflusskühler unter Anwendung eines grossen Überschusses von Eisessig und Acetylchlorid.

In Wasser gegossen scheidet sich ein dunkelgelbes Öl ab, das bald zu einer gelblichweissen Masse erstarrt und hierauf in mit Eis gekühlte Salpetersäure (spec. Gew. 1·5) eingetragen wurde; hiebei tritt sofort Lösung und Dunkelfärbung der Salpetersäure ein. Mit Eiswasser fällt ein rothgelbes flockiges Nitroproduct, welches bei circa 225° schmilzt. Es wurde abgesaugt und durch Erwärmen mit Schwefelsäure am Wasserbade die Acetylgruppe verseift. Beim Eingiessen in Wasser fallen dunkelgelbe Flocken, die schon bei 100° schmelzen. Nach mehrfachem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man orangegelbe Nadeln, die bei 202° schmelzen und deren Stickstoffbestimmung erwies, dass ein Dibrom-Nitroanilin vorlag:

0·3111 *g* lieferten 25·5 cm^3 bei 22° und 744 *mm* Barom.

	Berechnet für $C_6H_4Br_2N_2O_2$	Gefunden
N........	9·47	9·08

Das früher beschriebene Dibrom-Nitroanilin krystallisirt ebenfalls in orangegelben Nadeln, schmilzt aber bei 204—205°. Ob diese geringe Differenz im Schmelzpunkte durch noch länger

[1] Ann. d. Chemie u. Pharm., 196, S. 215, 225.

fortgesetztes Umkrystallisiren, wie ich annehme, zu beseitigen ist, konnte ich bisher wegen Mangels an Material nicht weiter untersuchen und behalte mir daher die Prüfung dieser Annahme vor. Aus letzterer würde die Identität der beiden Verbindungen folgen, mithin für das erhaltene Dibrom-Nitroanilin im Sinne des aufgestellten Beweisverfahrens die Formel I. Daraus ergeben sich dann für die drei in genetischer Beziehung stehenden Verbindungen folgende Constitutionsformeln:

α-Dibrom-Dinitrobenzol	Dibrom-Nitroanilin	Dibrom-Phenylendiamin
Sch. P. 114—115°	Sch. P. 204—205°	Sch. P. 137°
NO_2, NO_2, Br, Br	NO_2, NH_2, Br, Br	NH_2, NH_2, Br, Br

Ursprünglich wollte ich den Beweis in anderer Weise führen; es sollte einerseits das Dibrom-Anilin, Schmelzpunkt 80°, in das entsprechende Dibrom-Phenol übergeführt, anderseits aus dem Dibrom-Nitroanilin, Schmelzpunkt 204—205°, zuerst ein Dibrom-Nitrophenol, daraus durch Reduction ein Dibrom-Amidophenol und mit Äthylnitrit ein zweites Dibrom-Phenol erhalten werden. Wären die beiden identisch, so wäre Formel I, im anderen Falle die Formel II erwiesen. Wegen der nicht mehr basischen Eigenschaften des Dibrom-Nitroanilins ist es mir aber nicht gelungen, mittelst Diazoreaction daraus ein Phenol darzustellen; dagegen habe ich aus dem Dibrom-Anilin ein bisher unbekanntes Dibrom-Phenol erhalten, dessen Beschreibung ich desshalb hier anschliesse:

Die Base wurde in verdünnter Schwefelsäure heiss gelöst, abgekühlt und unbeschadet der ausgefallenen Krystallmasse die theoretische Menge (1 Äquivalent) Kaliumnitrit in wässeriger Lösung allmälig zugegossen, wobei Lösung und gelbe Färbung eintritt. Es wurde mit viel Wasser verdünnt und einige Zeit am Rückflusskühler gekocht; gleich beim Erwärmen findet Gasentwicklung statt; die Flüssigkeit wird milchig trübe, Öltröpfchen scheiden sich aus, die dann beim Kochen wieder in Lösung

gehen. Dieselbe wurde von einer geringen Harzmenge heiss abfiltrirt und abgekühlt; es scheiden sich weisse Nadeln ab, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 79 bis 80° schmelzen. Die Analyse der vacuumtrockenen Substanz bestätigte die Formel eines **Dibrom-Phenols:**

0·3783 *g* Substanz gaben 0·3950 *g* Kohlensäure und 0·0582 *g* Wasser.

	Berechnet für $C_6H_4Br_2O$	Gefunden
C.......	28·64	28·45
H.......	1·58	1·70

Die wässerige Lösung dieses Dibrom-Phenols reagirt schwach sauer und gibt mit Eisenchlorid eine violette, beim Erwärmen rothe Färbung. Es besitzt in schwachem Grade den Geruch des gewöhnlichen Phenols, löst sich leicht in Kalilauge, sowie in Sodalösung beim Erwärmen und wird mit Salzsäure wieder ausgefällt.

Mit dem Liebermann'schen Reagens gibt es keine Färbung; ebenso verhält sich das gewöhnliche Tribrom-Phenol.

Es sublimirt leicht und unverändert in weissen Nadeln, ist in heissem Wasser löslich, in Alkohol zerfliesst es und fällt dann auf Wasserzusatz nicht mehr aus. Von Äther, Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol, Xylol, Essigäther, Anilin wird es leicht gelöst und krystallisirt aus all' diesen Lösungen in kleinen weissen, radial gruppirten Nadeln. Wenn unrein, hat es einen Stich ins Röthliche.

Die Constitution dieses Phenols folgt aus dessen Bildung nämlich Br : Br : OH = 1 : 2 · 4.

Zum Vergleiche mit der α-Dinitroverbindung habe ich nun auch das β-Dinitro-Dibrombenzol, Schmelzpunkt 71°, mit alkoholischem Ammoniak zwei Stunden im geschlossenen Rohre auf 110—130° erhitzt.

In den Röhren war eine Fülle hellgelber, radial gruppirter Nadeln auskrystallisirt, welche von der rothen Mutterlauge abgesaugt wurden; in dieser konnte die Gegenwart einer beträchtlichen Menge Bromammonium nachgewiesen werden, mithin war bei der Reaction Brom durch die Amidogruppe ersetzt worden.

Die abgesaugte Krystallmasse, durch Waschen mit kaltem Wasser vom Bromammonium vollkommen befreit, wurde aus Alkohol umkrystallisirt; man erhält schwefelgelbe Nadeln, welche bei 153° schmelzen. Die Analyse ergab die Formel eines **Dinitrobromanilins.**

0·3163 *g* gaben 0·3155 *g* Kohlensäure und 0·0450 *g* Wasser.
0·3702 *g* gaben 50 cm^3 Stickstoff bei 15° und 746 *mm* Barom.

	Berechnet für $C_6H_4BrN_3O_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	27·51	27·20	—
H	1·52	1·58	—
N	16·04	—	15·51

Aus dieser Bildung eines Dibrom-Nitroanilins aus Dinitro-Dibrombenzol lässt sich bereits ein sicherer Schluss auf die Constitution der beiden Verbindungen ziehen; denn einerseits spricht die Thatsache, dass keine Nitrogruppe durch alkoholisches Ammoniak reducirt worden, entschieden gegen das Vorhandensein einer Ortho-Dinitroverbindung, es bleibt also nur die einzig mögliche Metaverbindung, nämlich $Br:Br:NO_2:NO_2 = 1:2:4:6$; anderseits findet in dieser Formel gerade die leichte Substituirbarkeit eines Broms durch Amido volle Erklärung, da nach Clemm's[1] Untersuchungen das Dinitro-Mono-Brombenzol ($Br:NO_2:NO_2 = 1:2:4$) leicht in Dinitro-Anilin übergeht. Ebenso wie in Letzterem ist ferner in meiner bromirten Verbindung die eingetretene Amidogruppe leicht eines weiteren Austausches fähig, indem das Dinitrobromanilin, mit Kalilauge gekocht, stark Ammoniak entwickelt, im Gegensatze zu dem früher beschriebenen Dibrom-Nitroanilin.

Daraus ergeben sich folgende Formeln:

β-Dinitro-Dibrombenzol
Sch. P. 71°

NO_2 (oben); Br (links), NO_2 (rechts); Br (unten)

Dinitrobromanilin
Sch. P. 153°

NO_2 (oben); Br (links), NO_2 (rechts); NH_2 (unten)

[1] Jahresber. d. Chemie, 1870, S. 522.

Dies wird noch dadurch bestätigt, dass Körner[1] durch Bromiren des Meta-Dinitro-Anilins (1 : 3 : 4) ein Dinitrobromanilin erhielt, welches nach seinen Untersuchungen dieselbe Constitution wie die oben angegebene besitzt, ebenfalls in gelben Nadeln krystallisirt und, mit Kalilauge gekocht, Ammoniak entwickelt; zwar gibt er als Schmelzpunkt seiner Verbindung 144° an, doch wurde diese Angabe bereits von Leymann[2] berichtigt, derselbe fand den Schmelzpunkt 153—154°.

Zur weiteren Charakteristik dieses Dinitro-Bromanilins sei erwähnt, dass es leicht sublimirt und einen ähnlichen Geruch besitzt, wie das früher beschriebene Dibrom-Nitroanilin, sich von demselben aber ausser im Verhalten gegen Kalilauge noch dadurch unterscheidet, dass es in kochendem Wasser viel leichter, in Alkohol, Äther, Benzol und Toluol schwerer löslich ist; von Mineralsäuren, auch von verdünnten, wird es leicht gelöst.

Zum Schlusse sei es mir noch gestattet, Herrn Prof. Dr. G. Goldschmiedt für die zahlreichen Rathschläge, mit denen er mir während der Ausführung dieser Arbeit zur Seite stand, meinen innigsten Dank auszusprechen.

---

[1] Jahresber. d. Chemie, 1875, S. 350.

[2] Ber. d. deutsch. chem. Gesell., 15, S. 1234.

Zur Kenntniss des Papaverolins

von

stud. chem. **Karl Krauss.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. v. Barth an der k. k. Universität in Wien.

In der dritten Abhandlung der Untersuchungen über Papaverin hat Prof. G. Goldschmiedt das jodwasserstoffsaure Salz einer Base beschrieben, welche bei Einwirkung von concentrirter Jodwasserstoffsäure auf Papaverin entsteht. In der erwähnten Base sind die im Papaverin enthaltenen vier Methoxyle durch Hydroxyle ersetzt.

Es wurde ihr, um gleichzeitig ihren Charakter als Phenol und als Base zu kennzeichnen, der Name Papaverolin gegeben. Ihre Structur ergibt sich aus der des Papaverins und findet in nachstehender Formel Ausdruck:

OH
OH
CH_2
N OH
OH

Goldschmiedt hat diese Base, welche sehr leicht zersetzlich zu sein scheint, aus kalter verdünnter Lösung des jodwasserstoffsauren Salzes, durch Natriumbicarbonat unter Ausschluss der Luft, in Gestalt weisser Kryställchen abgeschieden, dieselbe aber nicht weiter untersucht.

Ich habe nun auf Veranlassung des Herrn Prof. Goldschmiedt das eingehendere Studium dieser interessanten Verbindung unternommen und theile die Resultate im Nachstehenden mit.

Zur Darstellung des jodwasserstoffsauren Papaverolins wurde so verfahren, wie es Goldschmiedt beschrieben, nur wurde der jodwasserstoffsauren Lösung der Base amorpher Phosphor zugesetzt, um die schädlichen Wirkungen etwa auftretenden freien Jodes zu beseitigen. Um festzustellen, ob alles Methoxyl abgespalten, wurde nach mehrstündigem Kochen eine Probe der Reactionsmasse aus dem Kolben herausgenommen und im Zeisel'schen Methoxylbestimmungsapparate qualitativ geprüft, ob sie noch Jodmethyl abspalte oder nicht. In der Regel war die Reaction bei Anwendung von 30 *g* Papaverin und 250 *g* Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1·96 in 10—11 Stunden vollendet. Nach dem Erkalten erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallbrei, der an der Luftpumpe von der überschüssigen Jodwasserstoffsäure befreit und hierauf in nicht zu wenig heissem Wasser gelöst wird. Nachdem man die Lösung vom Phosphor abfiltrirt hat, lässt man sie erkalten, worauf sich reichlich vollkommen weisse Krystalle abscheiden. Dieselben werden an der Luftpumpe abgesaugt und mit kaltem Wasser gut gewaschen, um sicher zu sein, dass an den Krystallen keine freie Jodwasserstoffsäure mehr haftet.

Um nun aus dem Salze die freie Base zu erhalten, löst man je 10 *g* des Jodhydrates in so viel heissem Wasser auf, dass es auch nach dem Erkalten noch in Lösung bleibt. Hierauf setzt man eine mit Kohlensäure gesättigte Lösung von Natriumbicarbonat hinzu. Es fällt dann die Base als fast weisses, krystallinisches Pulver aus, das rasch abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und zunächst an der Pumpe, dann im Vacuum über Schwefelsäure scharf getrocknet wird. Ich erhielt auf diese Weise Papaverolin, das sich selbst nach monatelangem Liegen an der Luft nicht veränderte. Bedeutend weniger gut wird die Base erhalten, wenn das angewendete Jodhydrat auch nur eine sehr geringe Menge freier Jodwasserstoffsäure enthält.

Ich habe mich durch häufig wiederholte Versuche überzeugt, dass die Base aus neutraler Lösung nahezu farblos ausfällt,

während bei Gegenwart freier Jodwasserstoffsäure stets gefärbte Niederschläge erhalten werden. So gibt beispielsweise dasselbe Salz, welches in Wasser gelöst mit doppelkohlensaurem Natron einen weissen Niederschlag liefert, einen gefärbten, wenn man der Lösung vor der Fällung auch nur eine minimale Quantität Jodwasserstoffsäure zusetzt.

Die Analyse ergab die folgenden Resultate:

I. 0·1634 *g* des bei 100° im Vacuum getrockneten Papaverolins gaben 0·4052 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·1105 *g* Kohlen stoff und 0·0737 *g* Wasser, entsprechend 0·0082 *g* Wasserstoff.

II. 0·2851 *g* der Substanz, bei 100° im Vacuum getrocknet, gaben 12·5 cm^3 Stickstoff bei 19·0° und 743 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{13}NO_4$
	I.	II.	
C	67·73	—	67·85
H	5·02	—	4·59
N	—	4·93	4·94.

Papaverolin krystallisirt mit zwei Molekülen Krystallwasser.

Es verlor die bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum getrocknete Substanz beim Erhitzen im Wasserstoffstrome oder im Vacuum auf 100°:

I. 0·2347 *g* Substanz 0·0267 *g* Wasser.
II. 0·2929 *g* Substanz 0·0333 *g* Wasser.
III. 0·3610 *g* Substanz 0·0415 *g* Wasser.
IV. 0·3230 *g* Substanz 0·0379 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $2H_2O$
	I.	II.	III.	IV.	
H_2O	11·38	11·36	11·48	11·73	11·28.

Die Thatsache ist längst bekannt, dass Papaverin zu den schwachen Basen gehört, welche aus den Lösungen ihrer Salze durch Natriumacetat gefällt werden. Papaverolin, welches vier

Hydroxyle enthält, musste wohl als noch schwächere Base angesehen werden und es erschien möglicherweise vortheilhaft, die Fällung mit Natriumacetat, anstatt mit Natriumbicarbonat auszuführen. Ich erhielt beim Versetzen einer Lösung des Jodhydrates mit Natriumacetat in der Regel Papaverolin, wie bei der Fällung mit Natriumbicarbonat.

I. 0·2232 *g* lufttrockener Substanz verloren bei 100° im Vacuum 0·0243 *g* Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $2H_2O$
H_2O	10·88	11·28.

II. 0·1988 *g* bei 100° im Vacuum getrocknete Substanz gaben 0·4913 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·1340 *g* Kohlenstoff und 0·0837 *g* Wasser, entsprechend 0·0093 *g* Wasserstoff.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{13}NO_4$
C	67·38	67·85
H	4·66	4·59.

Bei einem Versuche jedoch hatte der gefällte Niederschlag die Zusammensetzung des Ammoniumhydroxydes dieser Base, wie folgende Analysen ergaben:

I. 0·1868 *g* Substanz bei 100—105° im Wasserstoffstrome getrocknet, gaben 0·4373 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·1193 *g* Kohlenstoff und 0·0900 *g* Wasser, entsprechend 0·0100 *g* Wasserstoff.

II. 0·1825 *g* Substanz, ebenso getrocknet, gaben 0·4255 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·1160 *g* Kohlenstoff und 0·0802 *g* Wasser, entsprechend 0·0089 *g* Wasserstoff.

III. 0·1785 *g* Substanz, auf dieselbe Weise getrocknet, gaben 0·4161 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·1135 *g* Kohlenstoff und 0·0868 *g* Wasser, entsprechend 0·0096 *g* Wasserstoff.

IV. 0·2118 *g* Substanz, aus Alkohol durch Concentration ausgefällt und bei 100—105° getrocknet, gaben 0·4950 *g* Kohlensäure, entsprechend 0·1350 *g* Kohlenstoff und 0·0970 *g* Wasser, entsprechend 0·0108 *g* Wasserstoff.

	Gefunden				Berechnet für $C_{16}H_{13}NO_4HOH$
	I.	II.	III.	IV.	
C.........	63·84	63·59	63·59	63·74	63·79
H	5·35	4·87	5·39	5·09	4·98.

Die Bedingungen, welche für die Fällung des Papaverolins oder dessen Ammoniumhydroxydes massgebend sind, konnte ich nicht ermitteln; bei wiederholten späteren Versuchen wurde immer Papaverolin erhalten; dass aber in dem einen Falle thatsächlich das Ammoniumhydroxyd der Base vorlag und nicht diese selbst mit Einem Krystallwasser, geht aus Folgendem hervor:

Das Papaverolin enthält — wie aus obigen Bestimmungen ersichtlich ist — zwei Moleküle Krystallwasser, die es bei 100° im Vacuum oder im Wasserstoffstrome abgibt. In diesem Falle aber konnte unter den gleichen Verhältnissen ein Gewichtsverlust nicht constatirt werden, und die bei 100° im Vacuum oder im Wasserstoffstrome getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse die Zahlen des Ammoniumhydroxydes. Auch durch Auflösen in Alkokol und nachheriges Wiedergewinnen durch Concentration wurde an der Zusammensetzung des Hydroxydes nichts geändert (siehe Analyse IV). In ihrem Äusseren unterscheiden sich die beiden Producte dadurch, dass das Papaverolin krystallinisch ist, während das Hydroxyd aus keinem Lösungsmittel krystallisirt erhalten werden konnte, sondern stets amorph ausfiel.

Beim Erhitzen im Haarröhrchen zeigt das Papaverolin das nachstehend geschilderte Verhalten:

Bei etwa 150° bemerkt man, dass die Substanz sich etwas dunkler färbt. Bei steigender Temperatur geht rasch Schwärzung vor sich, so dass bei 210° ein scharfes Beobachten kaum mehr möglich ist, jedoch ist selbst bei 300° vollständige Verflüssigung gewiss nicht erfolgt.

Ein ähnliches Verhalten zeigte auch das Hydroxyd, nur begann die Schwärzung schon bei 140°.

Die Base löst sich leicht in verdünnten Mineralsäuren, Oxalsäure, insbesondere in Essigsäure und in Glycerin, selbst in ziemlich stark verdünntem. Ziemlich gut ist sie in Alkohol löslich, namentlich beim Erwärmen. Dagegen löst sie sich in

Äther und Chloroform kaum, in Benzol, Petroleumäther und Wasser gar nicht.

Eine stark verdünnte alkoholische Lösung gibt mit wenig Kalilauge eine schöne blaue Färbung. Bei einem Überschuss an Kalilauge entsteht eine dunkelrothviolette Färbung. Auf Zusatz von Salzsäure über den Neutralisationspunkt schlägt die Farbe in braun um und wird auf Zusatz von Kalilauge wieder blau. Diese Reaction zeichnet sich durch ihre ausserordentliche Empfindlichkeit aus.

Soda erzeugt in der wässerigen Lösung des jodwasserstoffsauren Salzes einen Niederschlag, der sich im Überschusse des Fällungsmittels mit grüner Farbe auflöst. Auf Zusatz von Salzsäure unter Vermeidung eines Überschusses tritt wieder Fällung ein. Natriumbicarbonat fällt aus dem Papaverolin Jodhydrat, die freie Base, doch löst sich diese im Überschusse des Fällungsmittels nicht.

Kaliumbichromat gibt mit einer Lösung des salzsauren Salzes eine missfärbige Fällung, die darüberstehende Lösung färbt sich grün.

Silbernitrat, im Überschusse dem Chlorhydrat zugesetzt, gibt beim Erwärmen einen Silberspiegel.

Platinchlorid erzeugt in einer Lösung des salzsauren Papaverolins einen schmutzigbraunen Niederschlag.

Eisenchlorid färbt eine verdünnte alkoholische Lösung des Papaverolins intensiv rothbraun.

Ausser dem Jodhydrate wurden noch folgende Salze des Papaverolins dargestellt:

Chlorhydrat. Dasselbe wird auf zweierlei Art erhalten. Erstens durch Umsetzung des Jodhydrates mit frisch gefälltem Chlorsilber. Aus dem Filtrate des Silberniederschlages scheiden sich nach dem Erkalten der eingeengten Lösung feine, weisse Krystalle in Form von Nadeln ab. Dieselben sind im heissen Wasser leicht, im kalten etwas schwerer löslich.

Ferners erhielt ich dieses Salz durch Auflösen der Base in verdünnter Salzsäure.

Beim Trocknen bei 100° verloren:

I. 0·4142 g des auf die erste Weise dargestellten Chlorhydrates 0·0220 g Wasser.

II. 0·1599 *g* des auf die zweite Weise erhaltenen Salzes 0·0088 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für 1 H_2O
	I.	II.	
H_2O	5·29	5·50	5·33.

Die Analyse ergab nachstehende Zahlen:

0·1810 *g* des bei 100° getrockneten Chlorhydrates gaben 0·3997 *g* Kohlensäure und 0·0740 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{13}NO_4HCl$
C	60·22	60·09
H	4·53	4·38.

Das neutrale Sulfat, erhalten durch Auflösen in verdünnter Schwefelsäure unter Vermeidung eines grossen Überschusses der Säure, ist in reinem Wasser ziemlich schwer löslich, selbst beim Kochen; leichter dagegen löst es sich in etwas angesäuertem Wasser. Es krystallisirt mit $8^1/_2$ Molekülen Krystallwasser:

I. 0·5223 *g* des lufttrockenen Salzes gaben bei 100° im Vacuum 0·0974 *g* Wasser ab.

II. 0·7523 *g* lufttrockenen Salzes gaben bei 100° im Vacuum 0·1390 *g* Wasser ab.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $8^1/_2$ H_2O
	I.	II.	
H_2O	18·47	18·65	18·72.

0·6133 *g* der bei 100° im Vacuum getrockneten Substanz gaben 0·2116 *g* schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{16}H_{13}NO_4)_2H_2SO_4$
H_2SO_4	14·51	14·75.

Das neutrale Oxalat, erhalten durch Auflösen der Base in Oxalsäure unter Vermeidung eines Überschusses von Oxalsäure, krystallisirt in Nadeln, die sich radial zu kugeligen Aggregaten gruppiren. Es ist in heissem Wasser bedeutend leichter löslich als in kaltem. Die Krystalle enthalten 3 Moleküle Krystallwasser.

0·2009 *g* des lufttrockenen Oxalates verloren bei 100° im Vacuum 0·0271 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $3H_2O$
H_2O	13·49	14·13.

0·1738 *g* des bei 100° im Vacuum getrockneten Salzes gaben 0·3942 *g* Kohlensäure und 0·0704 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{16}H_{13}NO_4)_2O$
C	61·85	62·19
H	4·48	4·27.

Destillation des Papaverolins über Zinkstaub.

Wenn man Papaverolin über Zinkstaub destillirt, so ist zu erwarten, dass man durch Abspaltung der Hydroxyle jene Base bekommt, welche gleichsam den Kern des Papaverins repräsentirt und welche — wie Prof. Goldschmiedt in seinen Abhandlungen über Papaverin nachgewiesen hat — ein α-Benzylisochinolin sein muss.

Diese Base verdient ein umso grösseres Interesse, als sich von ihr nicht nur Papaverin, sondern alle Alkaloide ableiten, in welchen bisher ein Isochinolinkern mit Sicherheit nachgewiesen ist, also auch Narkotin und Hydrastin.

Leider ist die Reaction durchaus nicht glatt verlaufend; erst nach vielen Versuchen konnte überhaupt ein fassbares Product erhalten werden, offenbar in Folge der leichten Zersetzbarkeit der in Frage kommenden Substanzen bei höherer Temperatur. Es gelingt nur dann, eine geringe Menge eines Reductionsproductes zu erhalten, wenn man dafür sorgt, dass dasselbe so

rasch als möglich dem zersetzenden Einflusse der hohen Temperatur entzogen wird. Zu diesem Zwecke wurde in nachstehend beschriebener Weise verfahren:

Ein 20 *mm* weites und circa 80 *cm* langes Verbrennungsrohr wurde mit einer tubulirten Vorlage verbunden, diese selbst dann durch ein Glasleitungsrohr mit einem mit verdünnter Salzsäure beschickten Absorptionsapparate. In das Verbrennungsrohr wurde zur Schonung und bequemeren Füllung desselben eine eiserne Rinne, welche sich gut an die Rohrwand anlegte, eingesetzt. Am vorderen Ende war diese aufgebogen, damit der Zinkstaub nicht in die Vorlage fallen konnte. Die Rinne wurde mit 5 *g* Papaverolin, das mit circa 75 *g* Zinkstaub gut verrieben war, beschickt, und zwar so, dass am vorderen Ende, etwa 4 *cm* weit, reiner Zinkstaub sich befand, während im übrigen Theile der Rinne die mit Zinkstaub vermischte Substanz gleichmässig vertheilt war. Die so gefüllte Rinne, in das Verbrennungsrohr eingesetzt, füllte ungefähr den halben Querschnitt des Rohres aus. Nachdem die Luft im Rohre durch Wasserstoff verdrängt ist, wird zur schwachen Rothgluth erhitzt. Während der ganzen Zeit des Versuches wird ein ziemlich kräftiger Wasserstoffstrom durch das Rohr geleitet. Auf diese Weise erreicht man ein rasches Hinwegführen der Destillationsproducte.

Im vorderen Theile des Rohres, der durch eine Asbestplatte gegen die Hitze des Ofens geschützt ist, condensiren sich zuerst flüssige, aromatisch (diphenylartig) und gleichzeitig chinolinartig riechende Producte und etwas nicht condensirbarer Dampf, den auch die vorgelegte Salzsäure nicht absorbirt, geht weg. Nach einiger Zeit bemerkt man am vorderen Ende des Rohres orangegelbe, zarte Krystalle, die sich ziemlich rasch vermehren. An der heissesten Stelle des aus dem Ofen hervorragenden Theiles des Rohres setzen sich grünliche Krystalldrusen an. Wenn die Reaction vollendet ist, lässt man im Wasserstoffstrome erkalten. Soll in demselben Rohre eine zweite Reduction vorgenommen werden, so zieht man die Rinne heraus und beschickt sie mit neuen Mengen der Zinkstaubmischung.

Ausgehend von 50 *g* Papaverolin erhielt ich etwas über 5 *g* Destillationsproduct. Die anfangs orangegelben Krystalle werden beim Liegen an der Luft grün.

Zur Trennung der einzelnen Producte von einander wurde die ganze Masse mit verdünnter Salzsäure unter gelindem Erwärmen digerirt. Ich verwendete hiezu diejenige, welche während des Versuches vorgelegt war. Hierauf wurde filtrirt und mit angesäuertem Wasser gewaschen. Es hatte sich augenscheinlich nur wenig gelöst, denn das krystallinische Destillat war nicht in Lösung gegangen.

Der Rückstand wurde mit Petroleumäther ausgekocht, die Lösung abfiltrirt und dann das Lösungsmittel grösstentheils abdestillirt. Es fällt ein hellgelber krystallinischer Niederschlag aus. Der Rückstand wurde noch so oft mit Petroleumäther extrahirt, bis nichts mehr in Lösung ging. Die so erhaltenen einzelnen Partien wurden dann vereinigt, der Petroleumäther abfiltrirt und die Krystalle, nachdem sie mit Petroleumäther gewaschen waren, im Vacuum getrocknet. Dieselben zeigten einen Schmelzpunkt von 223—224°, nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol 234—235°, der sich bei weiterem Umkrystallisiren aus Alkohol constant zeigte. Dieser so erhaltene Körper löst sich in Alkohol, Äther, Petroleumäther, Benzol und besonders leicht in Eisessig.

Bei der Analyse gaben:

I. 0·1465 *g* Substanz (Schmelzpunkt 223—224°) 0·4703 *g* Kohlensäure und 0·0775 *g* Wasser.

II. 0·2259 *g* Substanz (Schmelzpunkt 234—235°) gaben 0·7270 *g* Kohlensäure und 0·1090 *g* Wasser.

III. 0·3014 *g* der Substanz (Schmelzpunkt 234—235°) gaben 17·5 *cm*³ Stickstoff bei 19° und 748 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I.	II.	III.	$C_{16}H_{13}N$	$C_{32}H_{24}N_2$
C....	87·55	87·74	—	87·67	88 07
H...	5·87	5·36	—	5·93	5·50
N....	—	—	6·56	6·39	6·42.

Neben die durch die Analyse gefundenen Percentzahlen habe ich nicht nur diejenigen des erwarteten Benzylisochinolins gestellt, sondern auch jene, welche die Zusammensetzung des Dibenzyldiisochinolins ausdrücken, weil die Analysen der neuen

Base namentlich in den Wasserstoffzahlen darauf hinweisen, dass in Folge der hohen Temperatur das primär entstehende Benzylisochinolin sich in ähnlicher Weise condensire, wie das beim Benzol, Pyridin und Chinolin vielfach beobachtet worden ist. Aber auch das Verhalten der Base weist darauf hin, dass eine Substanz von höherem Moleculargewicht vorliege. Es ist vor Allem auffällig, dass sie sich nur in concentrirten Säuren verbindet, während das Papaverolin, welches vier Hydroxylgruppen an demselben Kern gebunden hat, eine verhältnissmässig kräftige Base ist und zum Beispiel — wie ich oben gezeigt habe — mit Oxalsäure ein neutrales Salz liefert.

In concentrirter Salzsäure löst sich diese neue Base beim Erwärmen auf. Aus der Lösung fällt Platinchlorid einen graugelben, krystallinischen Niederschlag, der sich beim Erwärmen dunkel färbt.

In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit hellgelber Farbe, die beim Erwärmen erst in Lichtgrün, dann in Dunkelblaugrün übergeht.

In concentrirter Salpetersäure löst sie sich mit smaragdgrüner Farbe; beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine gelbe, flockige Trübung.

Es ist mir nicht gelungen, trotz vielfacher Versuche, ein gut charakterisirtes, den Eindruck der Reinheit hervorrufendes Salz darzustellen. Die Base scheint auch leicht oxydabel zu sein; wenigstens verändern die Lösungen derselben beim Stehen an der Luft bald ihre Farbe und werden dunkelgrün. Ja, selbst die trockene Substanz zeigt solche Farbenveränderungen, wenn auch nur in schwächerem Maasse.

Es dürfte die Annahme, dass die beschriebene Substanz aus zwei Molekülen Benzylisochinolin unter Austritt von zwei Atomen Wasserstoff entstanden sei, wohl gerechtfertigt erscheinen. Leider sind die Ausbeuten so schlecht, dass eine nähere Untersuchung mit Rücksicht auf die grossen Kosten unmöglich ist.

Der in verdünnter Salzsäure lösliche Theil des Destillationsproductes wurde zunächst am Wasserbade eingedampft. Hiebei gingen einige nach Phenol und zugleich nach Theer riechende Körper weg, die offenbar nur spurenweise in der Lösung enthalten waren. Der krystallinische Rückstand wurde hierauf in Wasser

gelöst und mit Kalilauge versetzt. Die so in Freiheit gesetzte Base wurde aus einer Retorte mit Wasserdämpfen überdestillirt. Es ging ein deutlich nach Isochinolin riechendes Öl über. Um etwa mitübergerissene Kalilauge zu entfernen wurde das Destillat mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit etwas Salzsäure versetzt und der Äther abdestillirt. Der Rückstand wurde in wenig Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und mit Platinchlorid versetzt. Es fällt ein orangegelber krystallinischer Niederschlag aus, der, zweimal aus Wasser umkrystallisirt, einen constanten Schmelzpunkt von 229° zeigte.

Die bei 120—128° getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0·2905 *g* Substanz gaben 0·3630 *g* Kohlensäure und 0·0608 *g* Wasser.
II. 0·2455 *g* Substanz gaben 0·0682 *g* Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_9NHCl)_2PtCl_4$
C	34·08	34·51
H	2·33	2·87
Pt	27·78	27·94.

Beim Trocknen bei 120—128° verloren:

I. 0·3025 *g* Substanz 0·0120 *g* Wasser.
II. 0·2555 *g* Substanz 0·0100 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $1^1/_2 H_2O$
	I.	II.	
H_2O	3·97	3·81	3·74·

Die Substanz hat demnach die Zusammensetzung eines Methylisochinolins und muss zu Folge ihrer Entstehungsweise als α-Methylisochinolin betrachtet werden.

Ausser dem Chloroplatinat konnte ich aus Mangel an Material nur noch das Pikrat darstellen. Zu diesem Zwecke wurde die Base durch Zersetzung des noch vorhandenen Platindoppelsalzes zurückgewonnen und in alkoholischer Lösung mit

einer gleichen Lösung von Pikrinsäure versetzt. Es fällt sofort ein sehr schön krystallinischer hellgelber Niederschlag aus. Das so erhaltene Pikrat zeigt einen Schmelzpunkt von 209—210°, sintert jedoch schon bei etwa 198°. Zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol, in dem das Pikrat ziemlich schwer löslich ist, veränderte den Schmelzpunkt nicht.

Vom Isochinolin unterscheidet sich das α-Methylisochinolin — wie ich mich durch Parallelversuche überzeugte — durch die bedeutend geringere Löslichkeit des α-Methylisochinolinchlorplatinates in heissem Wasser.

Von dem bereits bekannten γ-Methylisochinolin[1] unterscheidet sich die vorliegende α-Verbindung durch den Schmelzpunkt des Platindoppelsalzes und des Pikrates.

	α-Methylisochinolin	γ-Methylisochinolin
Chloroplatinat	229°	253·5°
Pikrat..............	209—210°	194—195°

Zum Schlusse erlaube ich mir an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Guido Goldschmiedt für die vielen guten Rathschläge, die er mir im Laufe der Arbeit ertheilt hat, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

[1] Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, XXI, *b*, 2300.

Das Verhalten der Phenole und Oxysäuren gegen die Hydrosulfide der Alkalien

(II. Mittheilung)

von

Dr. **Fritz Fuchs.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. v. Barth an der k. k. Universität in Wien.

In einer früheren Abhandlung[1] habe ich durch eine grössere Reihe von Versuchen nachgewiesen, dass bei der Einwirkung von Alkalihydrosulfiden auf die Phenole und Oxysäuren der aromatischen Reihe der (Phenol-) Hydroxylwasserstoff durch Metall (Na) nicht ersetzt wird. Ich habe bei diesen Versuchen Körper mit stark negativen Gruppen (Nitro und Halogen) ausgeschlossen. Es war nun von vornherein anzunehmen, dass die Alkohole und Oxysäuren der Fettreihe ein analoges Verhalten zeigen werden und dies umso mehr, als der Hydroxylwasserstoff der Alkohole eine viel weniger säureähnliche Natur besitzt, als jener der Phenole.

Das Verhalten der Alkohole gegen die Alkalihydrosulfide habe ich nicht untersucht, da, bei ihrem Verhalten gegen Lakmus und andere Indicatoren, jede Einwirkung auf Sulfhydrat (nach Art von Säuren) ausgeschlossen erscheint.

Die Versuche mit Oxysäuren der Fettreihe bestätigen vollständig die Annahme, dass auch bei den Oxyfettsäuren nur der Säurewasserstoff auf Alkalisulfhydrat substituirend einwirke. Die Bestimmungen wurden mit dem früher beschriebenen Apparate ausgeführt.

---

[1] Monatshefte für Chemie 1888, 1141—1147.

	Gewogene Substanz	Druck = b Temperatur = t Volum = V	Percent ersetzbaren Wasserstoffes		Provenienz der Substanz
			gefunden	berechnet für Carboxylwasserstoff	
Äpfelsäure	0·0507	$b = 750·4$ $t = 26°$ C. $V = 15·3\ cm^3$	1·18	1·49	Prof. G. Goldschmiedt
Äpfelsäure	0·0662	$b = 751$ $t = 26°$ C. $V = 20·4\ cm^3$	1·20	1·49	„
Weinsäure	0·0576	$b = 752$ $t = 26°$ C. $V = 16·6\ cm^3$	1·12	1·33	Sammlung
Weinsäure	0·0609	$b = 752$ $t = 26°$ C. $V = 17·9\ cm^3$	1·18	1·33	„
Citronensäure	0·0595	$b = 751·4$ $t = 25·5$ C. $V = 19·5\ cm^3$	1·28	1·42	„
Citronensäure	0·0542	$b = 751·4$ $t = 25·5°$ C. $V = 17·9\ cm^3$	1·29	1·42	„

Bei diesen Versuchen habe ich, wie schon früher erwähnt, Körper mit Halogen- und Nitrogruppen ausgenommen, da ja durch Eintritt von Nitrogruppen selbst Körper, wie das Äthan, die nicht den geringsten Säurecharakter haben, vollständig die Eigenschaften von Säuren erlangen können.

Zu diesen Ausnahmen muss ich nun auch die Carbonylgruppe zählen. Versuche an Substanzen, die inzwischen von Herzig und Zeisel dargestellt wurden, liefern den Beweis, dass unter gewissen begünstigenden Umständen, durch den Eintritt von

Carbonylgruppen, der Phenolhydroxylwasserstoff Säurecharakter erlangen könne.

Bestimmungen wurden gemacht beim Penta- und Tetramethylphloroglucin, sowie beim Tetraäthylphloroglucin.

Nachstehende Formeln veranschaulichen die Constitution dieser Körper.

CH_3 CH_3
C
CO CO
CH_3 CH_3 >C C—CH_3
COH

Pentamethylphloroglucin.

CH_3 CH_3
C
CO CO
CH_3 CH_3 >C C—H
COH

Tetramethylphloroglucin.

C_2H_5 C_2H_5
C
CO CO
C_2H_5 C_2H_5 >C CH
COH

Tetraäthylphloroglucin.

C_2H_5 C_2H_5
C
CO CO
C_2H_5 C_2H_5 >C CBr
COH

β-Bromtetraäthylphloroglucin.

Penta- und Tetramethylphloroglucin wirken auf das Sulfhydrat wie einbasische Säuren. Es steht diese Einwirkung im besten Einklange mit der von Herzig und Zeisel dieser Classe von Körpern zugeschriebenen Constitution. Sie liesse sich nicht erklären, wenn man statt der secundären (Carbonyle) primäre Radicale annehmen würde.

Das Tetraäthylphloroglucin wirkt nicht ein oder vielleicht so schwach und langsam, dass sich die Einwirkung der Beobachtung entzieht. Es lässt sich dieser Umstand damit erklären, dass das durch die Äthylgruppen bedeutend vergrösserte Moleculargewicht den Einfluss der Carbonyle derart abschwächt, dass eine Zersetzung des Hydrosulfids nicht mehr erfolgen kann.

Durch Eintritt eines Bromatoms in die β-Stellung wird das Tetraäthylphloroglucin wieder zur Einwirkung auf Hydrosulfid befähigt.

	Gewogene Substanz	Druck $= b$ Temperatur $= t$ Volum $= V$	Percent ersetzbaren Wasserstoffes		Provenienz der Substanz
			gefunden	berechnet	
Pentamethyl-phloroglucin	0·0656	$b = 743·2$ $t = 18°$ C. $V = 7·3$ cm^3	0·43	0·51	Dr. A. Spitzer
Tetramethyl-phloroglucin	0·0810	$b = 747·5$ $t = 22°$ C. $V = 10·6$ cm^3	0·52	0·55	„ „ „
Tetramethyl-phloroglucin	0·0710	$b = 747·5$ $t = 22°$ C. $V = 8·4$ cm^3	0·47	0·55	„ „ „
Tetraäthyl-phloroglucin		wirkt nicht ein			Dr. S. Zeisel
β-Bromtetra-äthylphloro-glucin	0·0745	$b = 748·5$ $t = 21°$ C. $V = 6·1$ cm^3	0·37	0·31	„ „ „
β-Bromtetra-äthylphloro-glucin	0·0455	$b = 748·5$ $t = 21°$ C. $V = 3·4$ cm^3	0·29	0·31	„ „ „

Halogen- und nitrosubstituirte Phenole.

Bei der Untersuchung dieser Körperclasse habe ich mich von der Absicht leiten lassen, die Wirkung zu studiren, welche verschiedene negative Gruppen, durch Anzahl und Stellung, auf den Phenolhydroxylwasserstoff ausüben und im Zusammenhange damit möglicherweise Anhaltspunkte zu gewinnen, um aus dem Verhalten einer Substanz, auf die Stellung ihrer Seitenketten einen Rückschluss ziehen zu können.

Das Versuchsmaterial, das mir bis jetzt in dieser Richtung zur Verfügung steht, ist noch ein zu geringes, als dass ich allgemeine Schlüsse daraus ableiten könnte. Trotzdem bieten die Versuche schon jetzt so manches Bemerkenswerthe, was eine Publication derselben wünschenswerth erscheinen lässt.

	Gewogene Substanz	Druck $= b$ Temperatur $= t$ Volum $= V$	Percent ersetzbaren Wasserstoffes		Provenienz der Substanz
			gefunden	berechnet für ein Hydroxyl	
Bijodphenol		wirkt nicht ein			Prof. Lippmann
Dibrom-phenol OH : Br : Br 1 : 3 : 4 Schmelz-punkt 80° C.		" " "			Dr. F. Schiff
Tribrom-phenol		" " "			Prof. Goldschmiedt
Tribrom-resorcin	0·1011	$b = 747 \cdot 9$ $t = 19°$ C. $V = 7 \cdot 5\ cm^3$	0·30	0·28	Prof. Benedikt
Tribrom-resorcin	0·0126	$b = 746 \cdot 3$ $t = 19°$ C. $V = 9 \cdot 2\ cm^3$	0·29	0·28	" "
Tribrom-resorcin-monomethyl-äther		wirkt nicht ein			" "
Tetrabrom-resorcin	0·1190	$b = 749 \cdot 9$ $t = 19 \cdot 5°$ C. $V = 5 \cdot 1\ cm^3$	0·18	0·23	" "
Trichlor-resorcin	0·1111	$b = 749 \cdot 9$ $t = 18 \cdot 5°$ C. $V = 10 \cdot 8\ cm^3$	0·43	0·46	" "
Trichlor-resorcin	0·0997	$b = 749 \cdot 9$ $t = 18 \cdot 5°$ C. $V = 9 \cdot 5\ cm^3$	0·39	0·46	" "
Tribrom-phloroglucin	0·0924	wirkt ein [1]			" "

[1] Die erhaltenen Cubikcentimeter stehen hinter den für ein Hydroxyl berechneten bedeutend zurück; das gebildete Salz scheint schwer löslich zu sein.

Es ist auffallend, dass die halogensubstituirten zweiatomigen Phenole immer nur mit einem Hydroxyl auf die NaSH-Lösung einwirken. Ich glaube hiefür zwei Erklärungen geben zu können, die sich jedoch nicht ausschliessen, sondern eher gegenseitig ergänzen.

I. Man nimmt an, dass nur die eine Hydroxylgruppe Säurecharakter enthält, die andere nicht oder nur in schwachem Maasse. Es spricht für diese Annahme das Verhalten des Monomethyläthers des Tribromresorcins. Das Tribromresorcin wirkt mit einem Hydroxyl auf NaSH ein, der Monomethyläther gar nicht. Nimmt man nun an, dass beide Hydroxylgruppen im Tribromresorcin gleich stark sauern Charakter haben, so ist nicht leicht einzusehen, warum der Monomethyläther nicht mit einem Hydroxyl einwirken sollte.

Nimmt man jedoch an, dass die beiden Hydroxylgruppen im Tribromresorcin verschieden sauern Charakter haben, so lässt sich dieses Verhalten des Monomethyläthers leicht erklären denn es ist wahrscheinlich, dass gerade jene Hydroxylgruppe ätherificirt wurde, die den stärker sauern Charakter hat.

II. Vorausgesetzt, dass selbst beide Hydroxyle gleich stark saure Eigenschaften haben,[1] so wird durch den Eintritt von 1 Na in das Molekül auch das zweite Hydroxyl in seiner säureartigen Natur derart abgeschwächt, dass eine weitere Zersetzung des Hydrosulfids nicht mehr erfolgen kann.

Es spricht für diese Annahme die calorimetrische Untersuchung mehrbasischer Säuren, welche ergeben hat, dass die zweite und dritte Carboxylgruppe oft bedeutend kleinere Neutralisationswärmen aufweist als die erste.

Es werden wohl in den meisten Fällen die beiderseits geltend gemachten Umstände zusammenwirken. Es wird von vornherein das eine Hydroxyl bedeutend schwächeren Säurecharakter haben und dann durch Eintritt von 1 Na in das Molekül die Säurenatur dieser Hydroxylgruppe noch weiter abgeschwächt werden.

Bei der Untersuchung von nitrosubstituirten Phenolen macht ein Umstand in vielen Fällen eine quantitative Bestimmung

[1] Tetrabromresorcin.

unmöglich; es ist die Schwerlöslichkeit der gebildeten Natriumsalze in überschüssiger NaSH-Lösung. Nachstehend folgen die ausgeführten Bestimmungen.

	Einwirkung auf NaSH	Provenienz der Substanz
Orthonitrophenol	wirkt nicht ein	Sammlung Prof. v. Barth
Metanitrophenol	„ „ „	Dr. J. Herzig
Paranitrophenol	wirkt ein	„ „ „
Nitroeugenol $C_3H_5 : OCH_5 : OH : NO_2 = 1 : 3 : 4 : 5$	wirkt nicht ein	„ „ „
Monoäthylnitrohydrochinon $OHC_6H_3NO_2OC_2H_5$, Schmelzpunkt 83°, flüchtiges Product	„ „ „	Prof. Benedikt
Methylnitrohydrochinon $OHC_6H_3NO_2OCH_3$, Schmelzpunkt 33° C., flüchtiges Product	„ „ „	„ „
Monäthylorcin, Nitroproduct $C_2H_5O—C_7H_5—NO_2OH$		
α) Äther flüchtig, Schmelzpunkt 54° C.	„ „ „	„ „
β) Äther nicht flüchtig, Schmelzpunkt 105° C.	„ „ „	„ „

	Gewogene Substanz	Druck $= b$ Temperatur $= t$ Volum $= V$	Percent ersetzbaren Wasserstoffes		Provenienz der Substanz
			gefunden	berechnet für ein Hydroxyl	
Nitrobrenzkatechin, flüchtig	0·0642	$b = 744·1$ $t = 21°$ C. $V = 8·9\ cm^3$	0·61	0·69	Prof. Benedikt
Nitrobrenzkatechin, flüchtig	0·0662	$b = 746·8$ $t = 20·5$ C. $V = 9\ cm^3$	0·54	0·64	
Mononitroäthylpyrogallol (Stellung unbekannt)	wirkt nicht ein				„ „
Dinitroresorcinmonoäthyläther	0·0818	$b = 747·4$ $t = 22°$ C. $V = 6·3\ cm^3$	0·30	0·43	„ „
Dinitroguajakol aus Guajaconsäure	wirkt nicht ein				Dr. J. Herzig
Dinitrohydrochinon $OH:NO_2:OH:NO_2 = 1:2:4:6$	0·0955	$b = 739$ $t = 14°$ C. $V = 8·6\ cm^3$	0·38	0·50	Prof R. Nietzki
Pikrinsäure	wirkt anfangs stürmisch ein, infolge Unlöslichkeit des Natriumsalzes in NaSH hört die Einwirkung sehr bald auf				Sammlung

Das Verhalten der drei isomeren Nitrophenole zeigt, dass bei Eintritt von einer Nitrogruppe in ein Phenol nur die Parastellung zum Hydroxyl eine Einwirkung auf NaSH ermöglicht. Hiermit steht in vollem Einklang das Verhalten des

Nitroaugenols; es steht bei diesem die Nitrogruppe zum Hydroxyl in der Orthostellung und es erfolgt keine Einwirkung auf NaSH.

Bei den untersuchten Monoäthyl- und Monomethyläthern des Nitrohydrochinons ist (schon durch die Stellung der beiden Hydroxyle) ebenfalls die Parastellung der Nitrogruppe ausgeschlossen und es erfolgt dementsprechend keine Einwirkung auf NaSH.

Der Monomethyläther des Orcins liefert beim Nitriren zwei verschiedene Nitroproducte. Nach dem Vorhergesagten erscheint es sehr wahrscheinlich, dass die Nitrogruppe in beiden Modificationen zur Hydroxylgruppe nicht in Parastellung stehe. Es wäre demnach den beiden Isomeren nachstehende Structur zuzuschreiben:

CH_3 ; NO_2 ; O ; OC_2H_5 CH_3 ; OH ; OC_2H_5 ; NO_2

Das Mononitroäthylpyrogallol wirkt ebenfalls nicht auf NaSH ein. Es muss daraus geschlossen werden, dass keine der beiden freien Hydroxylgruppen zur Nitrogruppe in der Parastellung stehe und es ist dementsprechend diesem Körper eine der beiden nachstehenden Constitutionsformeln zuzuschreiben.

OH ; OC_2H_5 ; NO_2 ; OH OC_2H_5 ; OH ; OH ; NO_2

Ebenso ist es wahrscheinlich, dass dem Nitrobrenzkatechin (flüchtig) die Stellung $OH : OH : NO_2 = 1 : 2 : 4 = 1 : 2 : 5$ zukomme.

Aus den Versuchen mit zwei und mehrfach nitrirten Phenolen kann ich bis jetzt noch keinen Rückschluss auf die Stellung der Nitrogruppen ziehen, da sich die Verhältnisse hier viel compli-

cirter gestalten und das Versuchsmaterial in dieser Richtung noch ein zu geringes ist.

Ich richte endlich an die geehrten Herren Fachgenossen, welche im Besitze von substituirten Phenolen und Oxysäuren sind, die höfliche Bitte, mir die Fortführung dieser Untersuchung durch Zusendung kleiner Quantitäten solcher Verbindungen zu erleichtern.

Gleichzeitig spreche ich jenen Herren, die schon jetzt durch Überlassen von Substanzen meine Untersuchungen gefördert haben, den besten Dank aus.

Über die Darstellung von Glycocoll und über einige seiner Derivate

von

J. Mauthner und **W. Suida.**

Aus dem Laboratorium für angewandte medicinische Chemie an der k. k. Universität in Wien.

Bei der Fortsetzung früherer Untersuchungen, welche den in der Überschrift genannten Gegenstand betreffen, wurden einige Beobachtungen gewonnen, deren Mittheilung den Inhalt der folgenden Notizen bilden soll.

I. Darstellung von Glycocoll.

Am Schlusse unserer vor zwei Jahren veröffentlichten Mittheilung über die Gewinnung des Glycocolls aus Chloressigsäure[1] erwähnten wir die Beobachtung, dass eine bedeutend bessere Ausbeute an Glycocoll, als wir sie bei der Anwendung von kohlensaurem Natrium und wässerigem Ammoniak erzielt hatten, dadurch erreicht werde, dass man das kohlensaure Natrium durch Bleicarbonat ersetzt. Bei der Verfolgung dieser Beobachtung liessen wir auch wiederholt concentrirtes wässeriges Ammoniak in grossem Überschusse auf Chloressigsäure allein einwirken, ohne Bleicarbonat hinzuzufügen. Auch bei diesen Versuchen ergab sich eine nennenswerthe Ausbeute an Glycocoll und es zeigte sich, dass die wesentliche Bedingung für eine solche in der Anwesenheit grosser Mengen überschüssigen Ammoniaks bei gewöhnlicher Temperatur ist. Die Ausbeuten an Glycocoll, welche man so erzielen kann, bleiben noch immer weit hinter der theoretischen Menge zurück, sie übertreffen jedoch nicht

[1] Monatshefte für Chemie. IX, 735.

allein die von uns seinerzeit unter Anwendung von kohlensaurem Natrium erzielten Mengen, sondern auch jene, welche Nencki[1] durch Erhitzen von Chloressigsäure mit trockenem kohlensauren Ammon erreicht hat.

Wenn seither auch von S. Gabriel und K. Kroseberg[2] eine Methode angegeben wurde, welche es gestattet, aus Chloressigsäure nahezu die theoretische Menge an salzsaurem Glycocoll zu gewinnen, so halten wir es doch nicht für überflüssig, unsere Erfahrungen mitzutheilen, da sich der von uns eingehaltene Vorgang sehr einfach gestaltet. Wir verfuhren in folgender Weise: Je 100 *g* Chloressigsäure wurden in circa 100 cm^3 Wasser oder Alkohol gelöst und in 1 Liter concentrirter (20 bis 22%) wässeriger Ammoniakflüssigkeit unter Abkühlen in kleinen Antheilen eingetragen. Nachdem die Flüssigkeit eine Woche bei Zimmertemperatur gestanden war, wurde sie eingedampft, bis das freie Ammoniak entwichen war und hierauf mit Bleioxyd bis nahe zum Verschwinden des Ammoniakgeruches gekocht. Dann wurde heiss filtrirt, das Ungelöste mit heissem Wasser ausgezogen, die erkalteten Filtrate neuerdings filtrirt und mit frischem Schwefelammonium vom Blei befreit. Die vom Schwefelblei getrennte Lösung wurde nahe zur Trockene eingedampft, der krystallinische Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und mit käuflichem Kupfercarbonat gekocht; beim Abkühlen erstarrte die heiss filtrirte Flüssigkeit zu einem Brei des nadelförmigen Glycocollkupfers. Die Krystalle wurden abgesaugt und aus wenig Wasser umkrystallisirt. Unter bestimmten Umständen beobachteten wir bei diesem Vorgange das Auftreten blauvioletter, perlmutterglänzender Blätter, die sich dem Ansehen und Verhalten nach von den hellblauen Nadeln des bekannten Glycocollkupfers wesentlich unterschieden. Wir werden auf diese Beobachtung noch zurückkommen.

Die erste Mutterlauge von dem rohen Glycocollkupfer lieferte beim freiwilligen Verdunsten noch erhebliche Mengen unreinen Kupfersalzes, das ebenfalls durch Umkrystallisiren aus wenig Wasser gereinigt wurde. Die Ausbeute an Glycocollkupfer, dessen

[1] Berichte, XVI, 2827.

[2] Berichte, XXII, 426.

Reinheit durch Analyse jeweilen cotrolirt wurde,[1] betrug im Durchschnitt 28·5% mit der Minimalzahl von 23·9%. Wenn es sich darum handelt, das Kupfersalz zur Gewinnung von Glycocoll zu zerlegen, so empfiehlt es sich, dazu nicht Schwefelwasserstoff anzuwenden, da die Operation durch das Gelöstbleiben des Schwefelkupfers zu einer sehr unerquicklichen wird, sondern sich des farblosen Schwefelammoniums zu bedienen und nach Entfernung des Schwefelkupfers die Flüssigkeit einzudampfen. Die Entfernung der geringen Mengen von Schwefel, welche dem zurückbleibenden Glycocoll beigemengt erscheinen, gelingt ohne jede Schwierigkeit durch Umkrystallisiren. Das Glycocoll wird nach diesem Vorgang quantitativ aus dem Kupfersalz gewonnen.

Ein so dargestelltes, aus der wässerigen Lösung durch Alkohol gefälltes Präparat gab bei der Analyse 32·01% (berechnet: 32·00) Kohlenstoff und 6·77% (berechnet: 6·66) Wasserstoff.

II. Blätteriges Kupfersalz des Glycocolls.

Wir haben früher der Beobachtung Erwähnung gethan, dass beim Umkrystallisiren des Glycocollkupfers gelegentlich blauviolette, perlmutterglänzende Blättchen auftreten. Wir hielten dieselben anfangs für eine dem Glycocollkupfer beigemengte fremde Substanz, bis bei dem Versuche, eine grössere Menge dieser Blättchen neuerdings umzukrystallisiren, aus der heissen Lösung wieder die bekannten blauen Nadeln des gewöhnlichen Glycocollkupfers herausfielen und wir uns hiedurch und später durch die Analysen überzeugten, dass eine neue Form des Glycocollkupfers in den Blättchen vorliege. Wie wir wiederholt beobachten konnten, entsteht dieses blätterige Salz aus dem nadelförmigen dann, wenn zum Umkrystallisiren des Letzteren unzureichende Mengen von Wasser verwendet werden, wobei also eine gesättigte Lösung von Glycocollkupfer mit noch ungelöstem Glycocollkupfer erhitzt wird. Scheinbar geht das nicht gelöste Salz in die neue Form allmälig über. Durch rasches Abfiltriren und Auswaschen mit Wasser gelang es unschwer, grössere

[1] Wir halten es für überflüssig, die zahlreichen Analysen, welche dabei ausgeführt wurden, einzeln anzuführen.

Mengen dieses schwerer löslichen Kupfersalzes frei von dem nadelförmigen Glycocollkupfer in solcher Reinheit zu erlangen, dass es der Analyse unterworfen werden konnte. Dabei ergab sich, dass es genau dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie das nadelförmige Salz. Die Analysen ergaben folgende Werthe:

I 0·5269 *g* des lufttrockenen Salzes verloren den grössten Theil ihres Wassers schon beim Stehen über Schwefelsäure, den Rest bei 110° C., im Ganzen 0·0423 *g*.

II 0·5193 *g* verloren bei 100° C. 0·0411 *g* Wasser.

Berechnet für $(C_2H_4NO_2)_2Cu+H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
7·86%	8·03%	7·93%

I. 0·3189 *g* bei 100° getrocknet, gaben bei der Verbrennung 0·1097 *g* Wasser 0·2678 *g* Kohlensäure und 0·1212 *g* Kupferoxyd.

II. 0·4815 *g* bei 110° getrocknet, gaben 0·1801 *g* Kupferoxyd.

III. 0·4782 *g* bei 100° getrocknet, gaben 0·1789 *g* Kupferoxyd.

IV. 0·4872 *g* bei 105—110° getrocknet, gaben 0·1827 *g* Kupferoxyd.

V. 0·4224 *g* bei 110° getrocknet, gaben 50·05 cm^3 Stickstoff bei 16·8° C. und 737·5 *mm* Barometerstand.

	Berechnet für $(C_2H_4NO_2)_2Cu$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.
C	22·72%	22·91	—	—	—	—
H	3·79	3·83	—	—	—	—
N	13·25	—	—	—	—	13·43
Cu	29·92	30·03	29·84	29·85	29·92	—

Schon gelegentlich dieser Analysen zeigte es sich, dass das Krystallwasser, welches in dem blätterförmigen Salze in derselben Menge enthalten ist, wie in dem nadelförmigen, aus jenem leichter entweicht, als aus dem letzteren. Doch findet ein Verwittern beim Liegen an der Luft, wie es scheint, nicht leicht statt. Nach mehrtägigem Liegen gaben 0·5338 *g* des blätterigen Salzes noch immer 0·1829 *g* Kupferoxyd, entsprechend 27·33% Kupfer (für $[C_2H_4NO_2]_2Cu+H_2O$ berechnet: 27·57%).

Dass aus diesem blätterigen Salz das Krystallwasser leichter entweicht als aus dem gewöhnlichen Salz, ergab ein Versuch, bei dem beide Salze nebeneinander in demselben Trockenschrank auf 105—110° erhitzt wurden. Während das nadelförmige Salz erst 4·95% Wasser abgegeben hatte, war bei dem blätterigen Salz in der gleichen Zeit Gewichtsconstanz eingetreten unter einem Verlust von 7·83% Wasser (berechnet: 7·86%). Möglicherweise ist also das Glycocollkupfer dimorph; man könnte hier allerdings auch an Isomerieverhältnisse denken, doch wollen wir uns der Erörterung darüber hier enthalten.

III. Orthotolylglycocollcalcium.

$(C_9H_{10}NO_2)_2Ca + 3H_2O$.

In einer kurzen Mittheilung über die Gewinnung von Indol aus Phenylglycocoll[1] haben wir eine Calciumverbindung dieses Glycocolls beschrieben, welche uns damals als Ausgangsproduct diente. Da bis dahin über derartige Calciumverbindungen von aromatisch substituirten Glycocollen keine Angaben vorlagen, so haben wir auch von dem *o*-Tolylglycocoll und dem α-Naphtylglycocoll (s. u.) die Calciumsalze hergestellt. Der dabei eingehaltene Vorgang war ganz derselbe, wie wir ihn seinerzeit beschrieben haben.

Das *o*-Tolylglycocollcalcium stellt, aus Wasser umkrystallisirt, bis zolllange breite Nadeln von starkem Glanze dar, welche in Wasser ziemlich leicht, in verdünntem Weingeist schwerer, in absolutem Alkohol gar nicht löslich sind.

Eine Bestimmung des Krystallwassers war auch hier nicht ausführbar, da, sowie beim Phenylglycocollcalcium, bei höherer Temperatur Zersetzung eintrat, das Salz über Schwefelsäure anderseits nichts abgab. Die Analysen wurden desshalb mit lufttrockener Substanz ausgeführt, wobei sich ergab, dass das Salz drei Moleküle Wasser enthält. Die erhaltenen Zahlen waren folgende:

I. 0·3297 *g* gaben 0·6133 *g* Kohlensäure und 0·1964 *g* Wasser.

II. 0·3461 *g* gaben 21 cm^3 Stickstoff bei 23·5° C. und 748 *mm* Barometerstand.

[1] Monatshefte für Chemie, X, 250.

III. 0·5767 *g* gaben 0·0784 *g* Calciumoxyd.

IV. 0·5346 *g* gaben 0·0722 *g* Calciumoxyd.

	Berechnet für $(C_9H_{10}NO_2)_2Ca+3H_2O$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	51·18%	50·71	—	—	—
H	6·16	6·61	—	—	—
N	6·63	—	6·77	—	—
Ca	9·48	—	—	9·71	9·65

Bei der trockenen Destillation mit Calciumformiat entsteht neben basischen Producten ein Körper, der in analoger Weise, wie wir es beim Indol beschrieben haben, aus dem Gemenge isolirt und in das Pikrat übergeführt wurde. Dieses glich ganz dem Indolpikrat und lieferte bei der Destillation mit wässerigem Ammoniak einen dem Indol im Aussehen und Verhalten völlig gleichenden Körper in farblosen Blättern. Wir zweifeln nicht, in diesem Product das bereits von Raschen[1] in geringer Menge erhaltene *o*-Tolindol (B. 1. Methylindol) in Händen gehabt zu haben. Die Ausbeute war bei diesem Indol jedoch nicht reich genug, um zu einer Darstellung in grösserem Masse anzuregen.

IV. α-Naphtylglycocoll.

Schon in unserer vor zwei Jahren erschienenen Abhandlung haben wir mitgetheilt, dass auch das α-Naphtylglycocoll, welches damals noch nicht bekannt war, eine Calciumverbindung liefert.[2] Wir hatten damals das α-Naphtylglycocoll in Fortsetzung unserer Versuche der Darstellung substituirter Glycocolle unter Mitwirkung von Natriumcarbonat[3] erhalten, indem wir α-Naphtylaminchlorhydrat mit Sodalösung zerlegten und mit einem Überschuss von Soda und Chloressigsäure kochten. Wir können uns ersparen, Weiteres über diesen Körper hier mitzutheilen, da seither von drei Seiten darüber berichtet worden ist.[4] Er zeigte die von den citirten Autoren angegebenen Eigenschaften, der Schmelzpunkt

[1] Ann. 239, S. 228.

[2] Monatshefte für Chemie, X, 251.

[3] Ebenda, IX, 727.

[4] S. C. A. Bischoff und O. Nastvogel, Berichte XXII, 1808, O. Jolles, ebenda, 2372 und O. Forte, ebenda, Ref. 731.

lag bei 192° C., die Analysen ergaben 71·79 und 71·36% Kohlenstoff (berechnet: 71·64), 5·72 und 5·66% Wasserstoff (berechnet: 5·47) und 7·17% Stickstoff (berechnet: 6·97).

Das Calciumsalz wurde erhalten durch Lösen von Naphtylglycocoll in wenig Ammoniak und Fällen mit Chlorcalcium in der Hitze. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus heissem Wasser oder verdünntem Weingeist umkrystallisirt, wobei das Salz in der Form farbloser Büschel von breiten Nadeln erhalten wurde. Auch hier war eine besondere Bestimmung des Krystallwassers nicht durchführbar. Die Analysen der lufttrockenen Substanz ergaben:

I. 0·2427 *g* gaben 0·5190 *g* Kohlensäure und 0·1203 *g* Wasser.
II. 0·3130 *g* gaben 0·0359 *g* Calciumoxyd.
III. 0·3407 *g* gaben 0·0396 *g* Calciumoxyd.
IV. 0·3533 *g* gaben 0·0405 *g* Calciumoxyd.

	Berechnet für $(C_{12}H_{10}NO_2)_2Ca+3H_2O$	Gefunden I.	II.	III.	IV.
C	58·30%	58·32%	—	—	—
H	5·26	5·50	—	—	—
Ca	8·09	—	8·19	8·30	8·15

Das Kupfersalz des α-Naphtylglycocolls wurde durch Fällen einer alkoholischen Lösung des Glycocolls mit wässerigem Kupferacetat in Form eines unscheinbaren dunkelbraunen Pulvers gewonnen, welches aus mikroskopischen Blättchen und kugeligen Krystallaggregaten bestand. Die lufttrockene Substanz ergab bei der Analyse folgende Werthe:

I. 0·3268 *g* gaben 0·1345 *g* Wasser, 0·7417 *g* Kohlensäure und 0·0553 *g* Kupferoxyd.
II. 0·2572 *g* gaben 13·8 *cm*³ Stickstoff bei 11·1° C. und 742·5 *mm* Barometerstand.
III. 0·4191 *g* gaben 0·0708 *g* Kupferoxyd.

	Berechnet für $(C_{12}H_{10}NO_2)_2Cu$	Gefunden I.	II.	III.
C	62·18%	61·90	—	—
H	4·32	4·57	—	—
N	6·04	—	6·25	—
Cu	13·64	13·50	—	13·48

Bei der trockenen Destillation des α-Naphtylglycincalciums mit Calciumformiat und Behandeln des Destillates in der schon beschriebenen Weise wurde ein in schönen farblosen Blättchen krystallisirender Körper erhalten, welcher im Allgemeinen sehr ähnlich dem von Schlieper[1] beschriebenen α-Naphtindol ist, sich jedoch durch das Ausbleiben der Reaction mit Wasserstoffsuperoxyd, sowie durch seinen Schmelzpunkt davon unterschied; der letztere lag bei 163°[2] und es gelang trotz wiederholten Umkrystallisirens aus verdünntem Weingeist, sowie durch Sublimiren nicht, denselben zu erhöhen.

V. Phenylglycin-*p*-Carbonsäure.

$C_9H_9NO_4$.

Analog der Darstellung der Phenylglycin-*o*-Carbonsäure konnte die entsprechende Paraverbindung erhalten werden, indem 25 *g* *p*-Amidobenzoësäure, 20·6 *g* Chloressigsäure, 32·8 *g* kohlensaures Natrium in 1 *l* Wasser mehrere Stunden hindurch gekocht wurden. Die erkaltete Lösung liess beim Ansäuern reichliche Mengen (30·2 *g*) eines sandigen, gelben Pulvers fallen, welches unter Anwendung von viel Wasser umkrystallisirt und als gelblich gefärbtes Krystallmehl erhalten werden konnte. Dasselbe ist in Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich und schmilzt unter Zersetzung bei 219—221° C.

Die Analyse der bei 105—110° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

I. 0·3244 *g* gaben 0·1383 *g* Wasser und 0·6633 *g* Kohlensäure.

II. 0·3937 *g* gaben 25 cm^3 Stickstoff bei 9° C. und 744·4 *mm* Barometerstand.

	Berechnet für $C_9H_9NO_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	55·38%	55·76	—
H	4·61	4·74	—
N	7·18	—	7·48

[1] Ann. 239, S. 235.

[2] Schlieper fand bei seinem α-Naphtindol 174—175°.

Baryumsalz $C_6H_7NO_4Ba+4H_2O$. Durch Auflösen der Säure in der nöthigen Menge Ammoniakflüssigkeit und Fällen mit Chlorbaryum, Abfiltriren des Niederschlages, Waschen desselben mit Wasser, Auflösen in heissem Wasser, Fällen der erkalteten Lösung mit etwas Alkohol und neuerliches Auswaschen mit Wasser wurde dieses Salz in der Form eines weissen krystallinischen Pulvers erhalten.

Das Salz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0·3564 *g* gaben lufttrocken 0·2045 *g* schwefelsauren Baryt.

II. 0·3157 *g* der lufttrockenen Substanz verloren bei 100 bis 110° C. 0·0556 *g* Wasser und gaben 0·1534 *g* kohlensauren Baryt.

	Berechnet für $C_9H_7NO_4Ba+4H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
H_2O	17·91%	—	17·61
Ba	34·08	33·73	33·79

Das Calciumsalz der Phenylglycin-*p*-Carbonsäure, $C_9H_7NO_4Ca+3H_2O$, wurde in ähnlicher Weise wie das Baryumsalz aus der Lösung des Ammoniaksalzes durch Zusatz von Chlorcalcium und Essigsäure gefällt, abgesaugt, gewaschen, in heissem Wasser gelöst, filtrirt, nach längerem Stehen mit Alkohol gefällt und mit Wasser gewaschen. Es stellt ein krystallinisches weisses Pulver dar, welches in Wasser ziemlich leicht löslich ist.

0·5876 *g* des lufttrockenen Salzes verloren bei 100—110° C. 0·1092 *g* Wasser und gaben 0·1112 *g* Calciumoxyd.

	Berechnet für $C_9H_7NO_4Ca+3H_2O$	Gefunden
H_2O	18·81%	18·61
Ca	13·94	13·54

Das Kupfersalz, $C_9H_7NO_4Cu$, wurde durch Fällen der Ammoniakverbindung mit viel Kupfersulfat als dunkelgrüner, amorpher Niederschlag gewonnen, der gut gewaschen und im Exsiccator getrocknet wurde.

0·4725 *g* gaben 0·1472 *g* Kupferoxyd.

	Berechnet für $C_9H_7NO_4Cu$	Gefunden
Cu....	24·67%	24·85%

Ersetzt man die *p*-Amidobenzoësäure durch die Metaverbindung in der Absicht, eine Phenylglycin-*m*-Carbonsäure auf dem gleichen Wege zu erhalten, so entsteht nicht die erwartete Verbindung als Hauptproduct, sondern eine bei 210—212° schmelzende Säure von der Formel $C_{11}H_{11}NO_6$, welche wahrscheinlich als *m*-Carbonsäure der Phenyldiglycolamidsäure anzusehen ist.

Zur Kenntniss einiger vom Isobutyraldehyd derivirender zweiwerthiger Alkohole

von

Edm. Swoboda und **W. Fossek.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

Durch Einwirkung von Kalilauge auf Isobutyraldehyd hat Einer von uns das Diisopropyläthylenglycol erhalten[1] und später[2] gezeigt, dass in ähnlicher Weise krystallisirte Körper entstehen, wenn man Kalilauge auf Gemische von Isobutyraldehyd mit anderen Aldehyden einwirken lässt. Über das Diisopropylglycol und einige Derivate desselben wurde bereits seinerzeit ausführlich berichtet. Wir haben nun auch die bei Einwirkung von Kalilauge auf ein Gemisch von Isobutyraldehyd mit anderen Aldehyden entstehenden Körper näher studirt, welche sich als dem Diisopropylglycol analog constituirte Glycole erwiesen haben, in denen eine Isopropylgruppe durch andere Alkoholradicale ersetzt ist.

Den Gegenstand unserer bezüglichen Untersuchungen bildeten:

Das Methylisopropyläthylenglycol:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad CH_3{-}CH.OH \\ CH_3\diagdown \qquad | \\ \qquad\quad >CH{-}CHOH \\ CH_3\diagup \end{array}$$

aus Acet- und Isobutyraldehyd;

---

[1] Monatshefte, 1883, S. 663.

[2] Monatshefte, 1884, S. 119.

das Isobutylisopropyläthylenglycol:

$$\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\right> CH-CH_2-CHOH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad \left.\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\right> CH-CHOH \end{array}$$

aus Isovaler- und Isobutyraldehyd;

das Phenylisopropyläthylenglycol:

$$\begin{array}{l} \qquad C_6H_5-CHOH \\ \qquad\qquad\quad\; | \\ \left.\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\right> CH-CHOH \end{array}$$

aus Benzaldehyd und Isobutyraldehyd.

Die untersuchten Körper sind ihrer Entstehungsweise und ihrem chemischen Verhalten nach den Pinakonen sehr ähnlich. Ihre Analogie mit dieser Körperclasse tritt namentlich in dem Verhalten gegen Schwefelsäure hervor, unter deren Einwirkung sie sich — wie die Pinakone — in wasserärmere Substanzen (Pinakoline) überführen lassen.

Entstehungsweise und Eigenschaften der vom Isobutyraldehyd derivirenden gemischten Glycole.

Entsprechend dem beim Diisopropylglycol befolgten Verfahren wurden in 200 *g* alkoholischer Kalilauge ein im Verhältniss von 1 Molekül zu 1 Molekül hergestelltes Gemisch von 50 *g* Isobutyraldehyd und 60 *g* Valeraldehyd partienweise eingetragen. Die Flüssigkeiten erwärmten sich hiebei schwach — die Temperatur stieg nicht über 40° — und färbten sich allmälig röthlich. Nach Vollendung der Reaction und Verschwinden des Aldehydgeruches — was nach circa zweistündigem Stehen der Fall ist — wurde der überschüssige Alkohol am Wasserbade fast vollständig abdestillirt. Beim Verdünnen der im Kolben verbleibenden Reactionsproducte mit Wasser schied sich ein braun gefärbtes Öl an der Oberfläche der Flüssigkeit ab. Nun wurde mit Äther ausgeschüttelt, nach dem Verjagen des Äthers das jetzt dickflüssige Öl im evacuirten Raum durch Erhitzen auf 100° von

noch anhängendem Äther, Alkohol und Wasser befreit und dann destillirt. Die Hauptmenge des Öles ging unter circa 18 *mm* Druck bei 135—140° als eine dicke, fast farblose Flüssigkeit über, welche in der Vorlage nach kurzer Zeit zu einem gelblich gefärbten Krystallkuchen erstarrte. In der Destillirblase hinterblieben hochsiedende dunkelgefärbte Condensationsproducte, auf deren weitere Untersuchung verzichtet wurde. Behufs Entfernung des die gelbliche Färbung bedingenden anhängenden Condensationsproductes wurde die Krystallmasse partienweise mit der circa 40fachen Menge Wasser unter öfterem Umschütteln bis zur vollständigen Auflösung gekocht und die Flüssigkeit heiss durch ein Filter gegossen. Hiebei bleiben die verunreinigenden öligen Antheile am Filter, während sich aus dem Filtrate — beim langsamem Erkalten der Flüssigkeit allmälig, beim Kühlen in Eiswasser sofort — das Glycol in Form feiner weisser Krystallnadeln ausscheidet. Die auf diese Weise erhaltenen Krystalle — durch Absaugen am Platinconus von der Flüssigkeit getrennt, zwischen Fliesspapier abgepresst und auf der Thonplatte getrocknet — stellen ganz reines Isopropylisobutylglycol dar.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

I. 0·2337 *g* Substanz gaben 0·2651 *g* H_2O und 0·5762 *g* CO_2.
II. 0·2629 *g* „ „ 0·2965 *g* „ „ 0·6536 *g* „

Auf 100 Theile:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{20}O_2$
	I	II	
C	67·24	67·80	67·50
H	12·60	12·53	12·50

Das Isobutylisopropyläthylenglycol besitzt einen schwachen eigenthümlichen Geruch und einen kühlenden pfeffermünzähnlichen Geschmack. Es löst sich leicht in Äther und Alkohol, wenig in kaltem, reichlicher in heissem Wasser. Beim Abkühlen der heissen wässerigen Lösung scheidet es sich in Form feiner Krystallnadeln, beim langsamen Verdunsten der gesättigten ätherischen Lösung in Form grosser säulenförmiger Krystalle ab. Es schmilzt bei 79—80° und destillirt bei 231—232°.

Um die bei der Reaction entstandenen Säuren zu bestimmen, wurde die kalische Lösung derselben — nach dem Ausschütteln

mit Äther — mittelst Phosphorsäure angesäuert und unter Ersatz des übergehenden Wassers so lange destillirt, als das Destillat noch sauer reagirte.

Nachdem sich an der Oberfläche der vereinigten Destillationsflüssigkeiten kleine Mengen eines farblosen Öles ausgeschieden hatten, so wurden, um eventuell dieses zu isoliren, die vereinigten Destillate mit Soda bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt und bis auf circa $^1/_4$ des Ganzen abdestillirt. Das Destillat, mit Äther ausgeschüttelt, ergab kleine Mengen eines farblosen, neutralen Öles, auf dessen nähere Untersuchung wegen zu geringer Ausbeute verzichtet werden musste.

Von dem Destillationsrückstand, welcher die Natronsalze der bei der Reaction entstandenen Säuren enthielt, wurden durch partielle Absättigung mit titrirter Schwefelsäure und nachherige Destillation fünf Fractionen gewonnen und von der ersten ($^1/_{10}$) und letzten ($^1/_{10}$) Fraction die Silbersalze hergestellt.

I. Fraction:

0·1845 *g* trockenes Salz gaben nach dem Glühen 0·101 metallisches Silber.

V. Fraction:

0·2851 *g* trockenes Salz gaben nach dem Glühen 0·1565 *g* metallisches Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für isobuttersaures Silber
	I	V	
Silber	54·74	54·89	55·28

Es war demnach bei der Reaction nur Isobuttersäure gebildet worden. Um nun noch festzustellen, dass nicht Buttersäure, sondern Isobuttersäure entstanden war, wurde die Säure aus der Mittelfraction ($^6/_{10}$) nach entsprechender Concentration durch Schwefelsäure abgeschieden, mittelst wässerigem Natriumphosphat gewaschen und durch Phosphorpentoxyd getrocknet. Die so erhaltene saure Flüssigkeit destillirte bei 153—155° und zeigte somit den Siedepunkt fast reiner Isobuttersäure. Aus dem Destillate wurde durch Absättigung mit Calciumcarbonat das Kalksalz dargestellt.

I. $0 \cdot 5167\,g$ der nach dem Waschen mit Wasser durch Abpressen zwischen Filtrirpapier getrockneten Krystalle gaben nach dem Glühen $0 \cdot 0967\,g$ CaO, welchem $0 \cdot 06907\,g$ Ca entsprechen.

II. $1 \cdot 0334\,g$ der ebenso behandelten Substanz gaben beim Trocknen bis zum constanten Gewicht bei 135° $0 \cdot 3017\,g$ Wasser ab und lieferten nach dem Glühen $0 \cdot 1958\,g$ CaO, demgemäss $0 \cdot 1398\,g$ Ca.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für Calciumisobutyrat + $5H_2O$
	I	II	
Calcium	13·36	13·52	13·12
Wasser	—	29·20	29·60

Hiemit erscheint demnach festgestellt, dass bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf ein Gemisch von Isobutyraldehyd und Valeraldehyd neben Glycol nur Isobuttersäure entstanden war, die Reaction demnach nach folgender Gleichung verlaufen dürfte:

$$
\begin{array}{c}
CH_3\;\;CH_3 \\
\diagdown\;\diagup \\
CH \\
| \\
COH \\
COH \\
| \\
CH_2 \\
| \\
CH \\
\diagup\;\diagdown \\
CH_3\;\;CH_3
\end{array}
+
\begin{array}{c}
CH_3\;\;CH_3 \\
\diagdown\;\diagup \\
CH \\
| \\
COH
\end{array}
+ KOH =
\begin{array}{c}
CH_3\;\;CH_3 \\
\diagdown\;\diagup \\
CH \\
| \\
CHOH \\
| \\
CHOH \\
| \\
CH_2 \\
| \\
CH \\
\diagup\;\diagdown \\
CH_3\;\;CH_3
\end{array}
+
\begin{array}{c}
CH_3\;\;CH_3 \\
\diagdown\;\diagup \\
CH \\
| \\
COOK
\end{array}
$$

Bei einer quantitativen Ausführung im Sinne dieser Gleichung, wobei wir $35\,g$ Isobutyraldehyd (2 Moleküle) und $21\,g$ Valeraldehyd (1 Molekül) in Verwendung nahmen, erhielten wir statt der berechneten $38 \cdot 8\,g$ $C_9H_{20}O_2$ $34 \cdot 5\,g$ dieses Körpers in fast ganz reinem Zustande und statt $21 \cdot 3\,g$ Isobuttersäure circa $19\,g$. Während bei dem ersten Versuche hochsiedende Condensationsproducte (wohl des Valeraldehyds) in grösserer Menge entstanden

waren, bildeten sich bei dem letzten Versuche nur wenige Tropfen eines braunen dickflüssigen Öls, das nach dem Abdestilliren des Glycols in der Blase zurückblieb.

Der vorstehend beschriebene Reactionsverlauf, bei welchem die Wechselwirkung von 2 Molekülen Isobutyr- und 1 Molekül Valeraldehyd zur Bildung des gemischten Glycols führte, legte die Vermuthung nahe, dass sich vielleicht bei Verwendung von 2 Molekülen Isovaler- und 1 Molekül Isobutyraldehyd entweder ein dem Valeraldehyd entsprechendes Diisobutylglycol neben Isobuttersäure oder das gemischte Glycol neben Isovaleriansäure erhalten lassen werden.

Bei einem dementsprechend mit 16 *g* Isobutyraldehyd (1 Molekül) und 38 *g* Valeraldehyd (2 Moleküle) in analoger Weise durchgeführten Versuche konnten durch Fractioniren der von der kalischen Lösung der Säuren getrennten Reactionsproducte neben unverändertem Valeraldehyd und höher siedenden Condensationsproducten allerdings grössere Mengen eines krystallisirten Körpers erhalten werden.

Die bei 225—235° gewonnene Fraction erstarrte nämlich in der Vorlage zu einer compacten, durch anhängendes Condensationsproduct gelblich gefärbten Krystallmasse, welche — aus Wasser umkrystallisirt — feine weisse Krystallnadeln darstellte, deren Schmelzpunkt mit 80° bestimmt wurde.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0·3068 *g* Substanz gaben 0·3465 *g* H_2O und 0·7615 *g* CO_2.

Auf 100 Theile:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{20}O_2$
Wasserstoff	12·54	12·50
Kohlenstoff	67·69	67·50

Es war demnach auch hier Isopropylisobutylglycol gebildet worden.

Um nun noch festzustellen, welche Säuren bei der Reaction entstanden waren, wurde die kalische Lösung derselben nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure unter zeitweiligem Wasserzusatz bis zum Verschwinden der sauren Reaction der übergehenden Flüssigkeit destillirt, das Destillat mit gestellter Kali-

lauge neutralisirt (verbraucht wurden 100 cm^3 Normallauge) und nun durch successive Absättigung mit titrirter Schwefelsäure fünf Fractionen gewonnen. Von der ersten ($^1/_5$) und letzten ($^1/_5$) Fraction wurden die Silbersalze dargestellt.

I. Fraction:

0·3205 *g* trockenes Salz gaben nach dem Glühen 0·1765 *g* metallisches Silber.

V. Fraction:

0·3153 *g* trockenes Salz gaben nach dem Glühen 0·1737 *g* metallisches Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für Silberisobutyrat
	I.	V.	
Silber	55·07	55·08	55·28

Die zur Neutralisation der freien Säuren verbrauchten 100 cm^3 Normallauge entsprechen 8·8 *g* Isobuttersäure. Den bei dem Versuche verwendeten 16 *g* Isobutyraldehyd würde (im Sinne von 2 Molekül Isobutyraldehyd zu 1 Molekül Isovaleraldehyd wirkend) die Bildung von 9·7 *g* Isobuttersäure entsprechen.

Daraus folgt, dass auch in diesem Falle trotz des Überschusses von Valeraldehyd die Reaction in demselben Sinne wie im vorhergehenden Versuche verlaufen ist.

In ähnlicher Weise wie das Isopropylisobutyläthylenglycol erhält man durch Einwirkung von alkoholischem Kali aus Acet- und Isobutyraldehyd das Methylisopropyläthylenglycol und aus Benzaldehyd und Isobutyraldehyd das Phenylisopropyläthylenglycol.

Beide Körper entstehen in ziemlich geringer Ausbeute neben anderen hochsiedenden, theils öligen, theils harzigen Condensationsproducten.

Das Methylisopropyläthylenglycol $C_6H_{14}O_2$ stellt bei Zimmertemperatur eine dicke, wasserklare Flüssigkeit dar, mit eigenthümlichem Geruch und schwach brennendem Geschmack, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Es siedet bei 206

bis 207° und erstarrt bei einer dem Nullpunkte naheliegenden Temperatur zu einem compacten weissen Krystallkuchen.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0·3166 *g* Substanz gaben 0·7113 *g* CO_2 und 0·3429 *g* H_2O.

Dem entsprechen in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{14}O_2$
Wasserstoff......	12·03	11·86
Kohlenstoff......	61·27	61·01

Das Phenylisopropyläthylenglycol $C_{11}H_{16}O_2$ stellt aromatisch riechende weisse Krystalle dar, leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol. Es schmilzt bei 81—82° und destillirt bei gewöhnlichem Druck bei 286—287°.

Bei der Elementaranalyse gaben:

0·2730 *g* Substanz 0·7325 *g* CO_2 und 0·2235 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{16}O_2$
Wasserstoff......	9·09	8·88
Kohlenstoff......	73·17	73·33

Acetylverbindungen.

Waren die oben beschriebenen Körper, wie sich aus der Analogie mit dem Diisopropylglycol vermuthen liess, als zweiwerthige Alkohole aufzufassen, so mussten sich aus denselben Diacetate darstellen lassen. Dies gelingt in der That ohne Schwierigkeit, wenn man die Substanzen mit dem dreifachen Moleculargewicht Essigsäureanhydrid in zugeschmolzenen Röhren 18 Stunden lang einer Temperatur von 200° aussetzt. Die so erhaltenen Reactionsflüssigkeiten wurden durch Erhitzen auf 100° im evacuirten Raum unter Durchstreichen von Luft von unverändertem Essigsäureanhydrid befreit und nun unter gewöhnlichem Druck destillirt. Hiebei sind in allen Fällen sofort die entsprechenden Acetylproducte rein und fast quantitativ erhalten worden.

Die Acetylverbindung des Methylisopropylglycols ist eine farblose, schwach esterartig riechende Flüssigkeit, welche bei 220° siedet.

Elementaranalyse:

0·2586 *g* Substanz gaben 0·5621 *g* CO_2 und 0·0207 *g* H_2O.

Dem entsprechen in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{18}O_4$
Wasserstoff	8·89	8·91
Kohlenstoff	59·28	59·40

Acetylbestimmung:

0·6235 *g* Substanz in Alkohol gelöst und durch 50 cm^3 $^1/_4$-Normalkalilauge unter Erwärmen am Wasserbade verseift, brauchten zur Neutralisation 7·5 cm^3 $^1/_4$-Normalsalzsäure. Zur Verseifung wurden demnach 42·5 cm^3 der Kalilauge verwendet. Für die Diacetylverbindung berechnen sich 42·2 cm^3.

Der Essigester des Isopropylisobutyläthylenglycols stellt eine farblose Flüssigkeit dar, welche unter gewöhnlichem Druck bei 240—242° destillirt.

Elementaranalyse:

0·2521 *g* Substanz gaben 0·5885 *g* CO_2 und 0·2236 *g* H_2O.

Dem entsprechen in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{22}O_4$
Wasserstoff	9·85	9·83
Kohlenstoff	63·70	63·93

Acetylbestimmung:

0·6023 *g* Substanz in alkoholischer Lösung mit 50 cm^3 $^1/_4$-Normalkalilauge verseift, brauchten zur Neutralisation 19·7 cm^3 $^1/_4$-Normalsalzsäure. Zur Verseifung wurden demnach 30·3 cm^3 $^1/_4$-Normalkalilauge verwendet. Für die Diacetylverbindung berechnen sich 30·1 cm^3.

Der Essigester des Phenylisopropyläthylenglycols stellt eine compacte weisse Krystallmasse dar, welche bei 55° schmilzt und bei 295—297° siedet.

Elementaranalyse:

0·2430 *g* Substanz gaben 0·6047 *g* CO_2 und 0·1695 *g* H_2O.

Hieraus ergibt sich für 100 Theile:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{20}O_4$
Wasserstoff......	7·75	7·57
Kohlenstoff......	67·86	68·18

Acetylbestimmung:

0·6026 *g* Substanz in alkoholischer Lösung mit 30·9 cm^3 $^1/_4$-Normalkalilauge verseift, brauchten zur Neutralisation 12·3 cm^3 $^1/_4$-Normalsalzsäure. Zur Verseifung wurden demnach 18·6 cm^3 $^1/_4$-Kalilauge verwendet. Für die Diacetylverbindung berechnen sich 18·2 cm^3.

Es waren somit in allen Fällen in glatter Reaction die Diacetate entstanden und sind hiemit die untersuchten Substanzen als zweiwerthige Alkohole charakterisirt.

Verhalten gegen Schwefelsäure.

Die Analogie der vom Isobutyraldehyd derivirenden zweiwerthigen Alkohole mit den Pinaconen tritt am Deutlichsten hervor in dem Verhalten dieser Körper zu Schwefelsäure. In ähnlicher Weise nämlich, wie die Pinakone unter dem Einflusse wasserentziehender Mittel Pinakoline bilden, sind auch die erwähnten Körper befähigt, bei Behandlung mit Schwefelsäure in um ein Wassermolekül ärmere, zum Theil campherartig riechende Substanzen überzugehen.

Aus dem Diisopropyläthylenglycol hat Einer von uns durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure zwei Pinakoline erhalten, ein niedriger siedendes, campherähnlich riechendes und ein höher siedendes, fast geruchloses. Um zu untersuchen, ob auch die gemischten Glycole in ähnliche Substanzen sich umwandeln lassen, erhitzten wir — in Anwendung des beim Diisopropylglycol befolgten Verfahrens — 10 *g* Isopropylisobutylglycol mit verdünnter Schwefelsäure ($1 H_2SO_4 : 3 H_2O$) circa $^1/_2$ Stunde am Rückflusskühler, schüttelten die erhaltene braungefärbte Flüssigkeit mit Äther aus, wuschen mit sodahältigem Wasser bis

zum Verschwinden der saueren Reaction die abgehobene Ätherlösung und trockneten die nach dem Abdestilliren des Äthers erhaltene schwach nach Campher riechende Flüssigkeit mit Chlorcalcium. Beim Fractioniren konnten nur wenige Tropfen eines campherähnlich riechenden Körpers erhalten werden, während die Hauptmasse bei 274° als eine farblose Flüssigkeit überdestillirte, welche keinen eigenthümlichen Geruch zeigte.

Der Elementaranalyse unterworfen, gaben:

0·2862 *g* der bei 274° siedenden Flüssigkeit 0·7962 *g* CO_2 und 0·333 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet auf $C_9H_{18}O$
Wasserstoff	12·96	12·67
Kohlenstoff	75·87	76·03

Es war demnach bei dem befolgten Verfahren der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure unter Erhitzen fast ausschliesslich das dem höhersiedenden (β)Pinakolin der Diisopropylglycols entsprechende Derivat des Isopropylisobutylglycols gebildet worden. Durch eine Modification des Verfahrens — indem wir concentrirte Schwefelsäure bei erniedrigter Temperatur auf das Glycol einwirken liessen — ist es uns gelungen, auch das niedriger siedende, campherartig riechende Isomere in reichlicher Menge darzustellen. Wir verfuhren hiebei wie folgt:

Zu der in einem mit Eiswasser gekühlten Kolben befindlichen Substanz wurde concentrirte Schwefelsäure so lange tropfenweise zufliessen gelassen, bis sich Alles zu einem dunkelbraunen, syrupdicken Brei gelöst hatte. Die erhaltene dickflüssige Masse wurde nun gleichfalls unter Eiskühlung in die circa 20-fache Menge Wasser unter häufigem Umschütteln in dünnem Strahle eingegossen, wobei sich ein bräunlich gefärbtes Öl an der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelte und sich alsbald ein intensiver Camphergeruch bemerkbar machte. Nachdem Alles eingetragen war, wurde die in einem Kolben befindliche Flüssigkeit der Destillation unterworfen, wobei mit den ersten Antheilen des überdestillirenden Wassers auch das entstandene Öl mi übergving.

Das Destillat wurde in längeren unten zugeschmolzenen Glasröhren aufgefangen und das an der Oberfläche angesammelte, gelblich gefärbte, leicht bewegliche Öl mittelst Pipette abgehoben. Die von der Ölschicht getrennten wässerigen Flüssigkeiten destillirten wir nochmals, wobei noch in Lösung befindliche geringere Mengen des Productes gewonnen wurden. Das so erhaltene Öl, mit Chlorcalcium getrocknet und fractionirt, erwies sich der Hauptmenge nach als eine bei 150° constant siedende, farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, campherartigem Geruche.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0·2877 *g* Substanz gaben 0·8006 *g* CO_2 und 0·3226 *g* H_2O.

Dem entsprechen in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{18}O$
Wasserstoff	12·46	12·67
Kohlenstoff	75·88	76·03

Bei der Destillation des durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure in der Kälte auf Isopropylisobutylglycol entstandenen Productes stieg das Thermometer alsbald auf 150° und destillirte bei dieser Temperatur constant der campherartig riechende Körper über, während in der Destillationsblase ein übrigens unbedeutender Harzrückstand hinterblieb. Eine Fraction, deren Siedepunkt dem zuerst beschriebenen, geruchlosen Pinakolin entsprochen hätte, konnte nicht erhalten werden.

Während demnach bei Einwirkung verdünnter Schwefelsäure in der Hitze nur das höher siedende geruchlose (β) Pinakolin gebildet wird, entsteht bei Verwendung von concentrirter Schwefelsäure in der Kälte ausschliesslich das campherartig riechende (α) Pinakolin.

Als wir concentrirte Schwefelsäure bei Zimmertemperatur auf das Glycol einwirken liessen und im Übrigen mit der erhaltenen, nach schwefeliger Säure riechenden, syrupdicken Flüssigkeit wie oben verfuhren, liess sich das von den wässerigen Destillaten getrennte, bräunlich gefärbte Öl in zwei Hauptfractionen spalten, deren eine bei 150° überging und den campherartigen Geruch besass, während die andere geruchlose bei 274°

überging. Es waren somit unter diesen Umständen beide Pinakoline entstanden.

Der erwähnte Reactionsverlauf bei der Bildung der beiden Pinakoline legte die Vermuthung nahe, dass sich aus dem niedriger siedenden Pinakolin durch die Einwirkung der Schwefelsäure das höhersiedende bilde und sich demnach jenes in dieses überführen lassen werde. Die diesbezüglich durchgeführten Versuche — wie Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur, Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure in der Siedehitze und Erhitzen mit Chlorzink in zugeschmolzenen Röhren — ergaben durchwegs negative Resultate. Wir erhielten in allen Fällen wieder unverändertes α-Pinakolin.

Moleculargrösse der vom Isopropylisobutyläthylenglycol derivirenden Pinacoline.

Um die Moleculargrösse der erwähnten Pinakoline festzustellen, bestimmten wir die Dichte der bei der Temperatur des siedenden Anilins vergasten Substanzen.

Dampfdichte des α-Pinakolins.

Zur Bestimmung derselben benützten wir die V. Meyer'sche Luftverdrängungsmethode.

I. Gewicht der Substanz .... 0·0568 *g*
Luftvolum (feucht) .... 9·44 cm^3
Temperatur .... 14°
Tension des Wasserdampfes bei 14° .. 11·88 *mm*
Barometerstand ....746·7 *mm*

II. Gewicht der Substanz .... 0·0845 *g*
Luftvolum .... 14·1 cm^3
Temperatur .... 14°
Tension des Wasserdampfes .... 11·88 *mm*
Barometerstand ....747·7 *mm*

Daraus ergibt sich die Dampfdichte für H = 1

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
	71	72·01	72·40
Moleculargewicht ...	142	144·02	144·8

Dampfdichte des β-Pinakolins.

Die Bestimmung derselben wurde nach der Hofmann'schen Methode mit der Brühl'schen Modification durchgeführt.

I. Gewicht der Substanz .... 0·0677 *g*
Volum des Dampfes ....160·32 *cm*³
Temperatur des Dampfes ....180°
Depression .... 41·5 *mm*

II. Gewicht der Substanz .... 0·0410 *g*
Volum des Dampfes ....157·39 *cm*³
Temperatur des Dampfes ....180°
Depression .... 25·8 *mm*

Hieraus ergibt sich die Dampfdichte für H = 1

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
	73·0	146·10	141·77
Moleculargewicht	142·0	292·2	283·54

Die empirische Formel des α-Pinakolins ist demnach $C_9H_{18}O$, während dem β-Pinacolin die doppelte Molecularformel $C_{18}H_{36}O_2$ zukommt.

Aus dem Methylisopropyläthylenglycol erhielten wir durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure ($1H_2SO_4 : 2H_2O$) auf dem Rückflusskühler und Ausschütteln mit Äther eine farb- und geruchlose Flüssigkeit, welche bei 210° destillirte.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0·3146 *g* Substanz gaben 0·8327 *g* CO_2 und 0·3408 *g* H_2O.

Dem entspricht in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{12}O$
Kohlenstoff	72·18	72·00
Wasserstoff	12·03	12·03

Die nach der Hofmann'schen Methode mit Brühl's Modification bei der Temperatur des siedenden Anilins durchgeführte Dampfdichtebestimmung ergab die nachstehenden Resultate:

Gewicht der Substanz.............. 0·0721 *g*
Volum des Dampfes...............163·6 cm^3
Temperatur des Dampfes............180°
Depression...................... 65·5 *mm*

Hieraus ergibt sich die Dampfdichte H = 1

	Berechnet	Gefunden
	50	96·44
Moleculargewicht...	100	19·288

Der entstandene Körper ist demnach als das β-Pinakolin des Methylisopropylglycols zu bezeichnen und entspricht der empirischen Formel $C_{12}H_{24}O_2$.

Bei Behandlung mit concentrirtem H_2SO_4 in der Kälte erhielten wir zwar geringe Mengen eines eigenthümlich riechenden, flüchtigen Öles, welches wohl das gesuchte α-Pinakolin des Methylisopropylglycols gewesen sein dürfte. Auf die Darstellung einer zur Analyse ausreichenden Menge dieses Körpers, sowie auch auf die Untersuchung der für das Phenylisopropyläthylenglycol der Analogie nach wahrscheinlichen Pinakoline mussten wir verzichten, da uns nicht mehr genügend Materiale zur Verfügung stand, um brauchbare Mengen der wie erwähnt nur in geringer Ausbeute entstehenden Muttersubstanzen herzustellen. Wir beschränkten uns daher darauf, aus dem noch erübrigten Isobutyraldehyd eine Quantität Diisopropylglycol darzustellen, um auch die Moleculargrösse der bereits früher von Einem von uns aus diesem erhaltenen zwei Pinakoline kennen zu lernen.

Das niedriger siedende α-Pinakolin erhielten wir in reichlicher Menge (von 10*g* Glycol 7*g* Pinakolin) durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure in der Kälte, das höher siedende β-Pinakolin durch Erhitzen des Glycols mit verdünnter Schwefelsäure.

Die Dampfdichte des α-Pinakolins, welches eine campherartig riechende, bei 120—122° siedende Flüssigkeit darstellt, bestimmten wir nach der V. Meyer'schen Methode:

Gewicht der Substanz.............. 0·1040 *g*
Luftvolum (feucht)................ 19·5 cm^3
Temperatur...................... 20°
Tension des Wasserdampfes........ 17·36 *mm*
Barometerstand...................753·03 *mm*

Für die Dampfdichte H = 1 ergibt sich:

	Berechnet	Gefunden
	64	65·37
Moleculargewicht...	128	130·74

Die Dampfdichte des β-Pinakolins, Sp. 160—162°, nach Hofmann's Methode mit der Brühl'schen Modification bestimmt, ergibt sich aus folgenden Werthen:

Gewicht der Substanz.............. 0·0811 *g*
Volum des Dampfes ....161·3 *cm*³
Temperatur des Dampfes...........180°
Depression .... 55·5 *mm*

Die Dampfdichte für H = 1

	Berechnet	Gefunden
	64	127·21
Moleculargewicht...	128	254·42

Analog den Pinakolinen des Isobutylisopropylglycols ist die empirische Formel des α-Pinakolins des Diisopropylglycols demnach $C_8H_{16}O$, während das β-Pinakolin die verdoppelte Molecularformel $C_{16}H_{32}O_2$ aufweist.

Über die aus der Einwirkung von Blausäure auf ungesättigte Aldehyde hervorgehenden Verbindungen

(I. Mittheilung)

Einwirkung von Blausäure auf Methyläthylacrolein

von

Gustav Johanny.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben
an der k. k. Universität in Wien.

Die Anlagerung von Blausäure an Aldehydmoleküle, welche in der aliphatischen Reihe, in der Gruppe der Zuckerarten und in der Classe der aromatischen Aldehyde in so vielen Fällen durch das entsprechende Cyanhydrin hindurch zu α-hydroxylirten Carbonsäuren geführt hat, ist in der Gruppe der ungesättigten Aldehyde bisher nicht eben eingehend studirt worden.

Es liegen nur wenige Angaben von Gautier und Crommydis, sowie von C. A. Lobry de Bruyn vor über die Addition von Cyanwasserstoffsäure zu Acrolein, sowie zu Crotonaldehyd.

Die ersteren haben ein Additionsproduct aus Blausäure und Acrolein erhalten,[1] aus welchem sie eine krystallisirte Platinverbindung zu gewinnen vermochten. Über die Natur dieser Substanz theilen sie nichts Näheres mit.

Lobry de Bruyn beobachtete, dass Cyanwasserstoffsäure mit Acrolein,[2] ebenso wie mit Crotonaldehyd[3] sich nur sehr langsam vereinigt. Er konnte das entstandene Cyanhydrin in keinem

---

[1] Bull. Soc. chim. de Paris, 1876, XXV, 481.

[2] Rec. trav. chim. de Pays-Bas, 1885, 4, 221.

[3] Bull. Soc. chim. de Paris, 1884, t. 42, 159.

Falle in reinem Zustande isoliren, erhielt aber durch Wechselwirkung desselben mit starker Salzsäure in dem einen Falle eine ungesättigte Oxysäure, die Äthenylglycolsäure $CH_2 = CH.CHOH.COOH$, im anderen Falle eine ungesättigte Oxyvaleriansäure, die Propenylglycolsäure $CH_3CH = CH.CHOH.COOH$. Die Säuren wurden in Form krystallisirbarer Salze analysirt.

Von Lobry de Bruyn ist zwar eine Fortsetzung seiner Untersuchungen in Aussicht gestellt, bis jetzt aber nach 5, beziehungsweise 6 Jahren, meines Wissens nicht veröffentlicht worden.

Ich hielt mich daher für berechtigt, das Methyläthylacrolein und den Tiglinaldehyd, welche im hiesigen Laboratorium zum ersten Male von Lieben und Zeisel dargestellt wurden, nach derselben Richtung hin zu bearbeiten.

Vorliegende Abhandlung beschäftigt sich nun mit dem aus Blausäure und Methyläthylacrolein gewonnenen Additionsproducte und den daraus dargestellten Verbindungen.

In Übereinstimmung mit Lobry de Bruyn fand auch ich, dass die Addition nur äusserst langsam vor sich geht und das entstandene Additionsproduct sehr leicht wieder in seine Componenten zerfällt, derart, dass ich das Cyanhydrin nur in annähernd reinem Zustande darzustellen vermochte. Vollkommen beständig ist der Essigsäureäther des aus Methyläthylacrolein entstandenen Oxynitrils. Seine Formel $C_6H_{10}CNO(C_2H_3O)$ konnte mit genügender Schärfe durch die Elementaranalyse, sowie durch den qualitativen Nachweis der Essigsäure, welche bei der Hydrolyse dieser Substanz gebildet wurde, festgestellt werden.

Das Aceto-Cyanhydrin erwies sich als brauchbarer Ausgangspunkt für die Darstellung des Amids der gesuchten ungesättigten Oxysäure der Heptylreihe. Durch Einwirkung rauchender Salzsäure auf das acetylirte Cyanid entstand neben einem syrupösen Säuregemisch die Verbindung $C_7H_{13}O_2N$, welche durch Erhitzen mit Kalk glatt in Ammoniak und die Säure $C_7H_{12}O_3$ zerlegt wurde. Letztere wurde in Form des schön krystallisirenden Calciumsalzes zur Analyse gebracht. Die stickstoffhältige Verbindung ist demnach als das Amid der Säure anzusprechen.

Dieselbe Säure findet sich neben einer zweiten, deren Natur noch nicht ergründet ist, in dem vorher erwähnten syrupösen Gemenge.

Vom Cyanhydrin, dem acetylirten Cyanid, sowie vom Amid konnte vermittelst der Bromaddition nachgewiesen werden, dass sie der Classe der ungesättigten Verbindungen angehören.

Alles dies zusammengefasst dürfen mit Rücksicht auf vorhandene Analogien und die Entstehungsweise der besprochenen Verbindungen folgende Formeln für dieselben in Anspruch genommen werden:

$$\begin{array}{ccc} & & CN \\ & & | \\ CH_3 & & CHOH \\ & \diagdown \; \diagup & \\ & C & \\ & \| & \\ & CH & \\ & | & \\ & C_2H_5 & \end{array}$$

Oxynitril

$$\begin{array}{ccc} & & CN \\ & & | \\ CH_3 & & CHO.C_2H_3O \\ & \diagdown \; \diagup & \\ & C & \\ & | & \\ & CH & \\ & | & \\ & C_2H_5 & \end{array}$$

Acetylirtes Oxynitril

$$\begin{array}{ccc} & & CONH_2 \\ & & | \\ CH_3 & & CHOH \\ & \diagdown \; \diagup & \\ & C & \\ & \| & \\ & CH & \\ & | & \\ & C_2H_5 & \end{array}$$

Säureamid

$$\begin{array}{ccc} & & COOH \\ & & | \\ CH_3 & & CHOH \\ & \diagdown \; \diagup & \\ & C & \\ & \| & \\ & CH & \\ & | & \\ & C_2H_5 & \end{array}$$

Säure

Die Säure wäre rationell, wenn auch schleppend, als α-Oxy-β-Propyliden-*n*-Buttersäure zu bezeichnen und die entsprechende Nomenclatur für die oben genannten Derivate derselben in Anwendung zu bringen.

Propylidenoxybutyronitril.

Methyläthylacrolein wurde mit dem gleichen Volumen wasserfreier Blausäure im geschlossenen Rohre 50 Stunden lang auf 45° erhitzt. Nach dieser Zeit war das Volumen des Gemenges um ungefähr ein Fünfzehntel des ursprünglichen vermindert und eine weitere Abnahme bei länger andauerndem Erhitzen nicht mehr wahrzunehmen.

Der Röhreninhalt war flüssig geblieben und hatte sich röthlichbraun gefärbt. Trotz entsprechender Kühlung war im Rohre beim Öffnen desselben geringer Druck.

Der grösste Theil der überschüssigen Blausäure wurde aus dem auf 45° geheizten Wasserbade abdestillirt und der Rest im Vacuum durch tagelanges Stehen über Ätzkali zu entfernen versucht.

Wiederholte, an verschiedenen Tagen vorgenommene Analysen gaben kein vollkommen befriedigendes Resultat. Das reine Cyanid konnte auf diese Weise nicht erhalten werden.

I. 0·2452 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung[1] 0·6149 *g* CO_2 und 0·2013 *g* H_2O.

II. 0·2143 *g* Substanz lieferten 0·5339 *g* CO_2 und 0·1661 *g* H_2O.

III. 0·2564 *g* „ „ 0·6449 *g* CO_2 „ 0·2129 *g* H_2O.

IV. 0·1966 *g* „ ergaben 0·4818 *g* CO_2 „ 0·1491 *g* H_2O.

V. 0·3524 *g* Substanz verbrauchten bei der Bestimmung des Stickstoffes nach Kjehldahl 8·2 *cm*³ Salzsäurelösung vom Titre 0·01384 *g* HCl, also 0·113488 *g* HCl, entsprechend 0·04353 *g* N.

VI. 0·2976 *g* Substanz, ebenfalls nach Kjeldahl analysirt, ergaben so viel Ammoniak, dass 6·6 *cm*³ Salzsäurelösung vom Titre 0·01384 *g* HCl nothwendig waren zur Neutralisation. Die verbrauchten 0·091344 *g* Salzsäure entsprechen 0·03504 *g* Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden					
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C......	68·39	67·94	68·59	66·83	—	—
H......	9·12	8·61	9·23	8·42	—	—
N......	—	—	—	—	12·35	11·78

	Berechnet für $C_6H_{10}O.HCN$
C.........	67·20
H.........	8·80
N.........	11·20

Der Grund der mangelnden Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten Werthen dürfte in einer fort-

[1] Die sämmtlichen in dieser Abhandlung angeführten Verbrennungen wurden im beiderseits offenen Rohre ausgeführt, welches mit Bleichromat und vorgelegtem Bleisuperoxyd beschickt war.

währenden Dissociation des wirklich entstandenen Oxynitrils in Cyanwasserstoffsäure und Aldehyd zu suchen sein.

Dies erhellt nicht allein aus der Beobachtung, dass das Product auch nach tagelangem Stehen im Vacuum immer wieder Blausäure abdunstete, welche durch den Geruch deutlich wahrgenommen werden konnte, sondern ist noch mehr ersichtlich aus dem Verhalten der Substanz beim Erhitzen, sei es für sich, sei es mit Wasser. Im Vacuum oder unter gewöhnlichem Drucke destillirt liess schon längere Zeit im Vacuum über Ätzkali gestandene Verbindung in beträchtlicher Menge Blausäure und daneben Methyläthylacrolein entstehen. Bei der Destillation mit Wasserdampf war der Zerfall ein anscheinend vollständiger. Das zurückgebildete Aldehyd $C_6H_{10}O$ konnte durch den Geruch und den Siedepunkt identificirt werden. Ich musste daher darauf verzichten, das reine Cyanhydrin des Methyläthylacroleins zu isoliren.

Dasselbe unreine Oxynitril konnte ich auch erhalten, wenn ich gleiche Volumina von Blausäure und Methyläthylacrolein im geschlossenen Rohre bei Zimmertemperatur stehen liess. Nach Verlauf von 4 bis 5 Wochen war keine weitere Abnahme des Volumens wahrzunehmen. Das Reactionsproduct verhielt sich ebenso wie das durch Erhitzen gewonnene, nur war es weniger dunkel gefärbt.

Da eine Anlagerung von Blausäure an die beiden ungesättigten Kohlenstoffatome des Aldehyds nicht ganz ausgeschlossen war, hielt ich es für nothwendig, mich durch einen Bromadditionsversuch von dem Vorhandensein der doppelten Kohlenstoffbindung im Oxynitril zu überzeugen.

Die Substanz nimmt schon in der Kälte und ohne Entwicklung von Bromwasserstoff sowohl für sich, als auch in Eisessiglösung unter deutlicher Entfärbung des Halogens Brom auf, und zwar annähernd 2 Atome auf 1 Molekül des supponirten Oxynitrils.

1·7092 *g* Cyanid, durch welches längere Zeit ein Kohlensäurestrom geleitet worden war, um überschüssige Blausäure auszutreiben (in vorgelegter Kalilauge war deutlich Cyan nachzuweisen), nahmen leicht 2·2068 *g* Brom auf, während von der Theorie 2·2217 *g* Brom gefordert würden.

4·0884 *g* Cyanid, welches längere Zeit über Ätzkali im Vacuum gestanden war, verbrauchte bis zur sichtlichen Bromfärbung 5·4470 *g* Brom.

Theoretisch wären für das reine Oxynitril 5·3149 *g* Brom erforderlich gewesen.

3·6196 *g* Cyanhydrin, welches einige Tage über Ätzkali im Vacuum gestanden war, addirte nach dem Verdünnen mit Eisessig 4·8250 *g* Brom. Berechnet wäre für dieselbe Menge reines Cyanhydrin 4·7054 *g* Brom.

Acetylirtes β-Propyliden-α-Oxy-*n*-Butyronitril.

Auf Grund der bis jetzt mitgetheilten Beobachtungen wäre ich kaum berechtigt gewesen, die Existenz des Propylidenoxybutyronitrils mit Sicherheit zu behaupten. Es ist mir jedoch möglich geworden, die Anwesenheit dieser Verbindung in dem von überschüssiger Cyanwasserstoffsäure befreiten Blausäureadditionsproducte des Aldehyds auf dem Wege der Überführung desselben in das zugehörige Acetylproduct einwurfsfrei nachzuweisen.

Cyanhydrin, welches von dem Überschusse an Blausäure zum grössten Theile befreit war, wurde mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid am gut wirkenden Rückflusskühler bis fast zum Sieden erhitzt. Es entwich beim Erhitzen Blausäure, welche sich durch den Geruch und durch die Violettfärbung einer nicht leuchtenden Flamme deutlich erkennen liess. Nach drei Stunden ungefähr war das anfänglich gelbe Flüssigkeitsgemenge braun gefärbt.

Der Überschuss an Essigsäureanhydrid wurde im Vacuum bei 60° abdestillirt. Durch fortgesetzte fractionirte Destillation im Vacuum konnte ich aus dem rothbraunen Rückstande einen einheitlichen, wasserhellen Körper isoliren, welcher bei 110—114° unter 22 *mm* Druck (uncorr.) überdestillirte. Die niedriger siedenden Partien waren Essigsäureanhydrid, während das über 114° übergehende Product der Menge nach gering, gelblich gefärbt war und daher vorläufig bei Seite gelassen wurde.

Aus 20 *g* Cyanhydrin erhielt ich 15·6 *g* Acetat vom angegebenen Siedepunkte. Theoretisch hätte ich aus reinem Oxynitril 26·72 *g* erhalten sollen. Die Ausbeute betrug mithin 50·9% der theoretischen.

Bei einer späteren Darstellung erhielt ich aus 35 *g* Cyanid 23·82 *g* reines Acetat, mithin 50·8% der theoretischen Menge.

Eine um wenig bessere Ausbeute konnte ich erzielen, wenn ich das Acetat durch Erhitzen im geschlossenen Rohre darstellte. Durch Erhitzen mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid 10 Stunden lang auf 130—135° erlangte ich aus 38 *g* Cyanid 30 *g* bei 110—114° und 22 *mm* Druck siedendes Product, also 59% der von der Theorie geforderten Ausbeute.

Das Acetat ist eine wasserhelle Flüssigkeit, welche sich mit Wasser nicht mischt, aber in Äther, Alkohol, Eisessig leicht löslich ist. Es ist leichter als Wasser und hat einen stark aromatischen, etwas an Cedernholz erinnernden Geruch.

Die Analysen ergaben für die Formel $C_9H_{13}O_2N$ gut stimmende Werthe.

I. 0·1945 *g* Substanz ergaben 0·4617 *g* CO_2 und 0·1424 *g* H_2O.
II. 0·2217 *g* „ „ 0·5242 *g* CO_2 „ 0·1516 *g* H_2O.
III. 0·2711 *g* Substanz verbrauchten bei der Bestimmung des Gehaltes an Stickstoff nach Kjeldahl 4·0 *cm³* Salzsäurelösung vom Titre 0·01384, entsprechend 0·021234 N.
IV. 0·2578 *g* Substanz verlangten nach Kjeldahl zur Neutralisation des gebildeten Ammoniak 4·08 *cm³* Salzsäurelösung vom Titre 0·01384, entsprechend 0·0216585 N.
V. 0·6616 *g* Substanz lieferten nach Dumas verbrannt 48·5 *cm³* feuchten Stickstoff von 20° C. bei einem Barometerstande von 732 *mm*, abgelesen bei 20° C. auf Messingscala, enthielten mithin 8·06% N.

In 100 Theilen:

	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	V.
C	64·74	64·49	—	—	—
H	8·13	7·59	—	—	—
N	—	—	7·83	8·40	8·06

	Berechnet für $C_9H_{13}O_2N$
C	64·66
H	7·78
N	8·38

Als Acetylverbindung wurde die Substanz durch den qualitativen Nachweis der Essigsäure charakterisirt, welche neben

Ammoniak und anderen nicht weiter untersuchten Verbindungen beim Kochen mit Kalilauge entstanden war.

Zu dem Behufe wurde das acetylirte Cyanid mit wässeriger Kalilauge unter Zusatz von Alkohol am Rückflusskühler gekocht, Alkohol und das entstandene Ammoniak abdestillirt, der Destillationsrückstand angesäuert und nun die Essigsäure übergetrieben. Aus dem Destillate konnte Silberacetat in den charakteristischen platten Nadeln mit einem Gehalte von 64·49% an metallischem Silber erhalten werden (statt 64·66% Ag).

Aus der Fähigkeit des Acetats, Brom aufzunehmen, wurde ersichtlich, dass dasselbe ein ungesättigter Körper ist. Quantitativ konnte die Bromaddition nicht zu Ende geführt werden, da zwar die ersten Tropfen des zugesetzten Broms rasch absorbirt wurden, später aber die Aufnahme nur sehr langsam vor sich ging.

1·1990 *g* acetylirtes Cyanid, verdünnt mit Eisessig, nahmen 1·0121 *g* Brom auf bis zu längere Zeit andauernder Färbung durch überschüssiges Brom. Erst am nächsten Tage war die Lösung wieder entfärbt und alles Brom absorbirt. Theoretisch hätte 1·1481 *g* Brom verbraucht werden sollen.

Immerhin kommt die aufgenommene Menge Brom dem durch die Theorie geforderten Werthe sehr nahe.

Amid der α-Oxy-β-Propyliden-*n*-Buttersäure.

Versuche, das Acetat durch Erhitzen im geschlossenen Rohre mit rauchender Salzsäure in die Propylidenoxybuttersäure oder deren Acetat überzuführen, blieben nicht ohne Erfolg. Dabei hat sich herausgestellt, dass Essigsäure abgespalten wird und zugleich vier Producte erhalten werden, nämlich Ammoniak, Propylidenoxybuttersäure, Propylidenoxybuttersäureamid und eine Säure, deren Natur vorläufig noch nicht festgestellt ist. Mit Ausserachtlassung dieser letzteren würde sich die Reaction durch folgende Gleichungen ausdrücken lassen:

$$C_9H_{13}O_2N+3H_2O = C_2H_4O_2+C_7H_{12}O_3+NH_3$$
$$C_9H_{13}O_2N+2H_2O = C_2H_4O_2+C_7H_{11}O_2\,.\,NH_2$$

Schliesslich jedoch erwies sich die nachstehende Methode einfacher und ergiebiger, als das Erhitzen im geschlossenen Rohre.

Das acetylirte Cyanhydrin wurde mit der fünffachen Menge rauchender Salzsäure in einer gut verschlossenen Flasche drei Tage lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen und öfters umgeschüttelt. Anfänglich waren deutlich zwei Schichten in dem Flüssigkeitsgemische wahrzunehmen, bis am dritten Tage die Abgrenzung nicht mehr kenntlich war.

Die Flüssigkeit hatte sich tiefbraun gefärbt, an der Gefässwand haftete etwas kohlige Substanz und einige Krystalle waren ausgeschieden, welche sich als Chlorammonium erwiesen.

Die natürlich stark saure Lösung wurde unter Kühlung mit Natronlauge fast neutralisirt und so lange mit Äther ausgeschüttelt, bis derselbe nichts mehr aufnahm. Die ätherische Lösung enthielt Chlorwasserstoff und wurde daher mit concentrirter Natriumcarbonatlösung gewaschen. Nach Abdestilliren des Äthers hinterblieben Krystalle, welche aus Alkohol umkrystallisirt wurden und den Schmelzpunkt 98—102° zeigten. Selbst nach dreimaligem Umkrystalliren wurde der Schmelzpunkt nicht schärfer.

Die Krystalle bilden rhombische Tafeln, sind in Alkohol und Eisessig leicht, in Äther schon schwerer löslich, in Wasser fast unlöslich.

Die Analysen stimmten nicht genügend scharf auf das erwartete Säureamid $C_7H_{13}O_2N$, da sich die Krystalle trotz des dreimaligen Umkrystallisirens nachträglich als chlorhältig erwiesen. Eine nach Carius ausgeführte Bestimmung des Chlorgehaltes ergab 1·22%. Chlor war daher nicht als wesentlicher Bestandtheil, sondern nur in Form einer begleitenden Chlorverbindung vorhanden.

Die alkoholische Lösung der Krystalle wurde daher mit der dem Chlor äquivalenten Menge von Natriumhydroxyd versetzt und eine Stunde lang am Wasserbade digerirt. Die Lösung war nach dieser Zeit genau neutral. Nach Abdestilliren des Alkohols wurde wenig Wasser zugesetzt und mit Äther ausgeschüttelt. In der wässerigen Lösung blieb Chlornatrium zurück, während die nach dem Abdestilliren des Äthers in Form von rhombischen Tafeln ausgefallenen Krystalle vollkommen frei von Chlor waren. Nach Umkrystallisiren aus Alkohol wurde nun der Schmelzpunkt der rein weissen Krystalle bei 100—101° gefunden und blieb

bei nochmaligem Schmelzen der wieder erstarrten Substanz unverändert.

Verbrennung und Stickstoffbestimmung ergab für das Säureamid stimmende Zahlen. Für die Analysen war die Substanz im Vacuum über Schwefelsäure bis zum constanten Gewichte getrocknet worden.

I. 0·1984 *g* Substanz lieferten 0·4282 *g* CO_2 und 0·1660 *g* H_2O.
II. 0·1858 *g* „ ergaben 0·3993 *g* CO_2 „ 0·1511 *g* H_2O.
III. 0·2500 *g* „ „ 0·5375 *g* CO_2 „ 0·2072 *g* H_2O.
IV. Für 0·1960 *g* Substanz wurde bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl zur Neutralisation des entstandenen Ammoniaks verbraucht 0·05061 *g* Salzsäure, entsprechend 0·019412 *g* Stickstoff.
V. Für 0·2708 *g* Amid wurde bei der Analyse nach Kjeldahl 0·0696 *g* Salzsäure verbraucht zur Sättigung des gebildeten Ammoniaks, entsprechend 0·026696 *g* N.

In 100 Theilen:

	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	V.
C	58·86	58·61	58·64	—	—
H	9·29	9·04	9·21	—	—
N	—	—	—	9·90	9·86

	Berechnet für $C_7H_{13}O_2N$
C	58·74
H	9·09
N	9·79

Zur Charakteristik des vorliegenden Säureamids als ungesättigte Verbindung wurde die Addition von Brom ausgeführt, welche in der Kälte glatt von statten ging.

0·7225 *g* Substanz, in Eisessig gelöst, verbrauchten 0·8147 *g* Brom, während sich 0·8083 *g* Brom berechnen würden.
1·0411 *g* Amid, ebenfalls in Eisessiglösung, addirten 1·1713 *g* Brom. Theoretisch würden 1·1649 *g* Brom erforderlich sein.

Eine Entwicklung von Bromwasserstoff war nicht wahrzunehmen.

Nach kurzer Zeit begannen sich an der Wand des gut verschlossenen Gefässes Krystalle auszuscheiden, welche sich in

dem Masse vermehrten, als der als Lösungsmittel dienende Eisessig im Vacuum über Kalk abdunstete.

Die Untersuchung dieses Bromproductes werde ich in späterer Zeit weiterführen.

Die gelblich gefärbte Natriumcarbonatlösung, mit welcher die ätherische Lösung des Amids gewaschen wurde, um aus demselben die Salzsäure zu entfernen, wurde mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt, um eventuell darin enthaltene organische Substanz zu isoliren.

Nach Abdestilliren des Äthers hinterblieb eine syrupöse, braunrothe Masse von stark sauerem Geruche und Geschmacke, besonders sticht der Geruch nach Essigsäure hervor. Durch Erwärmen im Vacuum auf 60—65° destillirte dieselbe über und wurde durch das Silbersalz identificirt. Die rückständige, dicke, stark sauer reagirende Flüssigkeit löste sich in Wasser bis auf geringe Spuren eines harzigen Körpers, von welchem abfiltrirt wurde. Essigsäure war in der wässerigen Lösung nicht mehr nachzuweisen.

Aus dieser saueren Lösung stellte ich das Calciumsalz dar durch Digeriren und zuletzt Kochen der wässerigen Lösung mit Calciumcarbonat am Rückflusskühler. Vom überschüssigen Carbonate wurde heiss abfiltrirt und mit heissem Wasser nachgewaschen. Die erkaltete Lösung schied keine Krystalle aus. Beim Einengen im Vacuum über Schwefelsäure begann sich jedoch bald am Rande der Flüssigkeit eine Krystallkruste zu bilden, bis bei weiterer Abnahme des Lösungsmittels sich reichlich kleine, weisse, nadelförmige, zu Büscheln zusammentretende Krystalle ausschieden, von denen abfiltrirt wurde. Nach weiterem Einengen konnten nochmals Krystalle von derselben Form gewonnen werden.

Die Mutterlauge von dieser zweiten Ausscheidung war sehr picklich, enthielt noch Calcium, gab jedoch keine weiteren Krystalle, sondern wurde im Vacuum über Schwefelsäure fast fest und in dünner Schichte glasig und spröde. Während in dem krystallisirten Calciumsalze kein Chlor nachzuweisen war und dasselbe sich in Wasser nur schwer löste, war die fast erstarrte Mutterlauge in Wasser leicht löslich und enthielt eine erhebliche Menge von Chlor.

Es scheint daher in der Mutterlauge vom krystallinischen Calciumsalze noch das Calciumsalz einer anderen Säure vorzuliegen. Jedoch konnte dieser Umstand vorläufig nicht weiter verfolgt werden aus Mangel an Material. Indessen konnte ich noch feststellen, dass das in der dicken Mutterlauge noch enthaltene Calciumsalz, beziehungsweise die entsprechende Säure mit concentrirter Silbernitratlösung, einen käsigen, weissen Niederschlag gibt, welcher in Ammoniak, aber auch in Salpetersäure löslich ist und sich an der Luft in kurzer Zeit verfärbt. Selbstredend war vorher mit wenig Silberlösung die das Calciumsalz verunreinigende Salzsäure entfernt worden. Beim Kochen wird der Silberniederschlag reducirt. Im krystallinischen Kalksalze entsteht durch Silbernitrat keine Fällung.

Durch dieses Verhalten gegen Silberlösung hoffe ich in der Folge die beiden Säuren von einander trennen zu können.

Das krystallisirte Salz erwies sich als der

Oxypropylidenbuttersäure
α β n

zugehörig.

Für die nachstehenden Analysen wurde das Kalksalz aus siedendem Wasser umkrystallisirt und unter öfterem Zerreiben wiederholt zwischen Filtrirpapier trocken gepresst.

I. 0·2330 *g* Kalksalz verloren im Meyer'schen Luftbade bei 97° 0·0314 *g*.

II. 0·2587 *g* Substanz erlitten einen Verlust von 0·0349 *g* ebenfalls bei 97°.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$(C_7H_{11}O_3)_2Ca+2H_2O$
H_2O	13·48	13·48	13·74

Beim weiteren Erhitzen auf 106° war noch eine geringe Gewichtsabnahme zu constatiren, jedoch war das Salz nicht mehr rein weiss geblieben, sondern hatte sich schwach gelblich gefärbt.

0·2238 *g* Kalksalz, bei 97° getrocknet, lieferten bei der Verbrennung 0·4207 *g* CO_2 und 0·1386 *g* H_2O. Nach dem Ausglühen vor dem Gebläse verbleibt im Schiffchen 0·0385 *g* CaO, entsprechend 0·0275 *g* Ca. Der Gewichtsverlust beim Ausglühen wurde selbstredend als CO_2 in Rechnung gestellt.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_{11}O_3)_2Ca$
C	51·19	51·53
H	6·87	6·74
Ca	12·29	12·30

Dieselbe Säure entsteht durch die

Zersetzung des Amids

vermittelst Kalk.

0·9078 *g* Säureamid wurden mit überschüssiger Kalkmilch, welche aus frisch geglühtem, chlorfreiem Kalke bereitet war, am Rückflusskühler längere Zeit hindurch digerirt und zuletzt drei Stunden lang gekocht. Am anderen Ende des Kühlers war eine Vorlage mit titrirter Salzsäure angebracht zum Absorbiren des entweichenden Ammoniaks. Es wurde Vorsorge getroffen, die Rückflussdestillation in Abflussdestillation umwandeln zu können, ohne den Kork lüften oder die Vorlage abnehmen zu müssen.

Zur Neutralisation des absorbirten Ammoniaks waren 16·46 cm^3 Salzsäurelösung vom Titre 0·01333 Salzsäure nöthig, entsprechend 0·102185 *g* NH_3 oder 11·25% während der Gleichung

$$2C_7H_{13}O_2H + CaO + H_2O = (C_7H_{11}O_3)_2Ca + 2NH_3$$

11·88% NH_3 verlangt.

Zum weiteren Beweise, dass in der That Ammoniak überdestillirt war, wurde die titrirte Flüssigkeit alkalisch gemacht, nochmals bis zur Hälfte abdestillirt und das Destillat in Salzsäure aufgefangen. Nach entsprechendem Einengen gibt dieses salzsaure Destillat mit Platinchlorid einen krystallinischen Niederschlag, welcher bei 120° bis zum constanten Gewichte getrocknet wurde.

0·8406 *g* Platinverbindung hinterliessen nach dem Glühen 0·3702 *g* Pt, enthielten mithin 44·04% Pt, während für Ammoniumplatinchlorid 43·89% Pt berechnet werden.

Der rückständige Inhalt des Kochkolbens wurde vom Calciumhydroxyd heiss abfiltrirt und mit heissem Wasser nachgewaschen. Nach Einleiten von Kohlensäure ins Filtrat und Abfiltriren vom Calciumcarbonat wurde die Lösung des Kalksalzes am Wasserbade eingedampft. Aus der eingeengten Flüssigkeit schieden sich beim Erkalten kleine, rein weisse, nadelförmige Krystalle ab. Bei weiterem Einengen ergab die Mutterlauge noch weitere Krystalle.

Dieses Calciumsalz erwies sich nach Aussehen, Löslichkeit, Krystallwassergehalt und Zusammensetzung als identisch mit dem bereits beschriebenen.

Behufs Analyse wurde das Salz in der früher geschilderten Weise vorbereitet.

0·3564 *g* presstrockenen Calciumsalzes verloren, auf 97° bis zum constanten Gewichte erhitzt, 0·0481 *g*, d. i. 13·49%. Für zwei Moleküle Krystallwasser bei $(C_7H_{11}O_3)_2Ca$ wurden 13·74% H_2O berechnet.

0·1952 *g* bei 97° getrockneter Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·3681 *g* CO_2 und 0·1166 *g* H_2O. Das im Schiffchen zurückgebliebene CaO betrug nach dem Ausglühen vor der Gebläseflamme 0·0340 *g*, entsprechend 0·024285 Ca.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_{11}O_3)_2Ca$
C	51·43	51·53
H	6·64	6·74
Ca	12·44	12·30

Es ist mir eine angenehme Pflicht, am Schlusse dieser Mittheilung meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Lieben, sowie Herrn Dr. Zeisel den wärmsten Dank abzustatten für die mir im Verlaufe der Arbeit freundlichst zu Theil gewordenen Rathschläge.

Neue Beobachtungen über Bindungswechsel bei Phenolen

(VII. Mittheilung)

von

J. Herzig und S. Zeisel.

Die Äthylirung von Diresorcin.

Die Constitution des von Barth und Schreder[1] bei der Darstellung von Phloroglucin aus Resorcin durch die Natronschmelze als Nebenproduct gewonnenen Diresorcins ist bis nun nicht vollständig ermittelt worden. Zwar haben die Entdecker desselben festgestellt, dass es ein vierfach hydroxylirtes Diphenyl ist, aber ein bezüglich der Stellung der Hydroxyle concludentes Experiment haben sie nicht beigebracht. Sie halten die Formel

OH OH

OH OH

für die wahrscheinlichste lediglich auf Grund der Vorstellung, dass es die Lockerung des metasymmetrischen Wasserstoffatomes im Resorcinmoleküle sei, welche sowohl die Bildung des Phloroglucins, als auch die des Diresorcins herbeiführe, des einen, indem sich ein Sauerstoffatom an dieser Stelle einschiebe, des anderen, indem die metasymmetrischen Wasserstoffatome zweier Resorcinmoleküle wegoxydirt werden und die Reste sich zu dem vieratomigen Phenole des Diphenyls vereinigen. So berechtigt eine derartige Interpretation auch sein mag, entbehrt sie doch des beweisenden Momentes. Abgesehen davon, dass selbst bei

[1] Berliner Berichte, XII. S. 503.

Annahme der Unveränderlichkeit der Stellung der Hydroxyle innerhalb der sich vereinigenden Resorcinreste noch fünf andere Möglichkeiten der Diresorcinbildung vorliegen, die durch Formelbilder zu veranschaulichen kaum nöthig sein dürfte; haben ja Barth und Schreder selbst nachgewiesen, dass 1—2% des Resorcins durch die Natronschmelze in Brenzkatechin umgewandelt werden oder richtiger, dass schliesslich diese Menge vom Isomeren des Resorcins erhalten werden kann. Man muss demnach zugeben, dass an der Entstehung des „Diresorcins" auch Brenzkatechinmoleküle theilhaben können und, sobald man überhaupt Wanderung der Hydroxyle zugegeben hat, möglicherweise auch Moleküle des Hydrochinons. Die Zahl der möglichen Fälle wird dadurch ausserordentlich vermehrt und in demselben Maasse die Sicherheit jenes Wahrscheinlichkeitsschlusses auf die Constitution des Diresorcins verringert.

Die von uns aufgefundene Regel, der zufolge in der alkalischen Lösung der metahydroxylirten Phenole durch die Einwirkung von Jodalkyl die Äther derselben theilweise gar nicht — wie beim Phloroglucin — theilweise nicht ausschliesslich entstehen — wie beim Orcin und Resorcin — und in solchen Fällen immer Alkyl mit Kohlenstoff in directe Bindung tritt, während unter denselben Umständen aus ortho- und parahydroxylirten Benzolabkömmlingen ganz glatt die zugehörigen Äther entstehen,[1] schien uns ein Mittel darzubieten, die Metastellung der Hydroxyle wenigstens in einem der im Diresorcin vorhandenen Dioxyphenole zu beweisen oder auch auszuschliessen. Im Falle eines positiven Ergebnisses wäre ausserdem Gelegenheit zur Bereicherung der Erfahrungen über Umlagerung der Phenole bei der Alkylirung gegeben.

Es hat sich nun gezeigt, dass das Diresorcin, soweit wir seine Äthylirung bisher studiren konnten, sich dem Resorcin ähnlich verhält. Bereits in unserer vorhin citirten dritten Mittheilung haben wir gezeigt, dass das rohe, in Kali unlösliche Äthylirungsproduct des Diresorcins, vom Diresorcinäthyläther so gut wie möglich getrennt, um 1% Kohlenstoff mehr und um 13% Äthoxyl weniger enthält als der Diresorcinäther. Dies lässt

[1] Monatshefte für Chemie, X, S. 144.

sich nur erklären, wenn man annimmt, dass darin Homologe des Diresorcinäthers und möglicherweise auch Diresorcinabkömmlinge enthalten sind, die im Molekül weniger als vier Äthoxyle enthalten und daher durch Kohlenstoffäthylirung der partiell secundär gewordenen Muttersubstanz entstanden sind.

Im Verlaufe der fortgesetzten Untersuchung ist es uns möglich geworden, eine dieser Verbindungen, das Pentäthyldiresorcin, in reinem Zustande zu isoliren und dasselbe als Tetraäthyläther eines Äthyldiresorcins zu erkennen. Das zugehörige Phenol, welches merkwürdigerweise im Gegensatz zum Diresorcin selbst sehr veränderlich ist, konnten wir eben dieser Eigenschaft wegen nicht isoliren und zur Analyse bringen, wohl aber sein Tetracetylproduct.

Die Verbindung $C_{12}H_5(C_2H_5)(OC_2H_5)_4$ bildet nur einen kleinen Theil der vom Diresorcinäther verschiedenen Reactionsproducte, die aus der Einwirkung von Kali und Jodäthyl auf Diresorcin hervorgehen. Die Hauptmenge, ein zähes Öl, unzweifelhaft ein complicirtes Gemenge verschiedener Äthyldiresorcine, harrt noch der — allem Anscheine nach schwierigen — eingehenderen Untersuchung.

Die Äthylirung des Diresorcins wurde in ähnlicher Weise vorgenommen wie die der anderen, in den früheren Mittheilungen besprochenen Phenole. Zu einer lauwarmen Auflösung von je 8 Moleculargewichten Ätzkali in Alkohol wurde je ein Moleculargewicht krystallwasserhältigen Diresorcins in alkoholischer Lösung hinzugefügt und je 8 Moleculargewichte Jodäthyl in kleinen Portionen eingetragen. Die Reaction wurde durch mehrstündiges Erhitzen am Rückflusskühler beendigt. Als Kriterium für die Vollständigkeit der Umsetzung diente das Verschwinden der alkalischen Reaction der Flüssigkeit. Nun wurden abermals je 8 Moleculargewichte Kali in der noch warmen Reactionsflüssigkeit gelöst und die Operation durch Erwärmen unter allmäligem Zusatze der dem Kali äquivalenten Menge von Jodäthyl beendigt. Bezüglich der darauffolgenden Operationen: Abdestilliren des Alkohols, Lösen des Rückstandes in Wasser, Aufnehmen der gebildeten Äthylresorcine in Äther, Waschen der ätherischen Lösung mit

verdünnter Kalilauge u. s. w. genügt es, auf die entsprechenden Abschnitte unserer vorhergehenden Veröffentlichungen hinzuweisen. Wir erhielten schliesslich an Producten, die in Kali löslich waren, nur eine verschwindend kleine Menge, so wenig, dass wir von einer weiteren Untersuchung derselben Abstand nahmen. Das Hauptproduct, ein in Kali vollkommen unlösliches dickes Öl von bräunlicher Farbe, wurde, mit etwas Alkohol vermischt, einige Tage an einem kühlen Orte sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit hatte sich eine beträchtliche Menge von Krystallen ausgeschieden, die von der Mutterlauge getrennt und für sich aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurden. So gelang es leicht, eine Trennung in einen in kaltem Alkohol fast unlöslichen und einen relativ leichter löslichen Antheil herbeizuführen. Der schwer lösliche Antheil musste sechs- bis achtmal umkrystallisirt werden, bevor er constanten Äthoxylgehalt aufwies.

Im reinen Zustande besass er die Zusammensetzung und bis auf eine geringe Abweichung im Schmelzpunkte auch die äusseren Eigenschaften des von Pukall[1] beschriebenen Diresorcinäthyläthers: farblose Blättchen vom Schmelzpunkte 112—114° (demnach 2—4° höher als Pukall angibt), mässig leicht in heissem, sehr wenig in kaltem Alkohol löslich.

I. 0·3251 *g* bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0·8654 *g* CO_2 und 0·2328 *g* H_2O.[2]

II. 0·3119 *g* bei 100° C. getrockneter Substanz lieferten 0·8302 *g* CO_2 und 0·2223 *g* H_2O.

III. 0·1997 *g* bei 100° C. getrockneter Substanz lieferten bei der Äthoxylbestimmung (mit Essigsäureanhydrid) 0·5661 *g* AgJ.

IV. 0·2040 *g* bei 100° C. getrockneter Substanz lieferten bei in gleicher Weise ausgeführter Äthoxylbestimmung 0·5752 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{12}H_6(OC_2H_5)_4$
	I.	II.	III.	IV.	
C	72·59	72·73	—	—	72·72
H	7·93	7·93	—	—	7·88
OC_2H_5	—	—	54·29	54·00	54·54.

[1] Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, XX. 1143.

[2] Diese wie überhaupt sämmtliche Elementaranalysen, die in dieser Abhandlung vorkommen, wurden mit gekörntem Bleichromat in beiderseits offenem Rohre ausgeführt.

Äthyldiresorcintetraäther.

Die in Alkohol leichter lösliche Verbindung, die wir vom Diresorcinäther getrennt und durch oftmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol schliesslich constant bei 90—92° schmelzend, in Blättchen krystallisirend erhalten hatten, besass die Zusammensetzung eines Pentäthyldiresorcins $C_{22}H_{30}O_4$ und enthielt vier Äthoxylgruppen, so dass die in der Capitelüberschrift gebrauchte Bezeichnung derselben schon hiedurch gerechtfertigt erscheint.

Die nachfolgenden Analysen beziehen sich auf Präparate dreier verschiedener Darstellungen. Für die mit gleichen Buchstaben bezeichneten Analysen wurden Präparate derselben Darstellung verwendet. Die Verbindung wurde im vacuumtrockenen Zustande analysirt.

I *a*. 0·3213 *g* Substanz lieferten 0·8671 *g* CO_2 und 0·2388 *g* H_2O.
II *a*. 0·3793 *g* „ „ 1·0229 *g* „ „ 0·2868 *g* „
III *a*. 0·3254 *g* „ „ bei der Äthoxylbestimmung 0·8612 *g* AgJ.
IV *b*. 0·3278 *g* „ „ 0·8812 *g* CO_2 und 0·2485 *g* H_2O.
V *b*. 0·1782 *g* „ „ bei der Äthoxylbestimmung 0·4668 *g* AgJ.
VI *c*. 0·2004 *g* „ „ „ „ „ 0·5302 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden					
	I *a*.	II *a*.	III *a*.	IV *b*.	V *a*.	VI *c*.
C	73·60	73·56	—	73·32	—	—
H	8·26	8·40	—	8·44	—	—
OC_2H_5	—	—	50·68	—	50·15	50·66

	Berechnet für $C_{12}H_5(C_2H_5)(OC_2H_5)_4$
C	73·74
H	8·38
OC_2H_5	50·28.

Um uns der Einheitlichkeit der Verbindung vollkommen zu versichern, wurden 12 *g* desselben so oft unter Beseitigung der Mutterlaugen umkrystallisirt, bis nur mehr 2 *g* übrig blieben, ohne dass wir eine Änderung im Schmelzpunkte und in der Zusammensetzung der Substanz wahrnehmen konnten.

0·2074 *g* des so oft umkrystallisirten Productes lieferten bei der Äthoxylbestimmung (so wie die vorhergehenden mit Essigsäureanhydrid ausgeführt) 0·5426 *g* AgJ, entsprechend 50·90% Äthoxyl.

Der Versuch, aus dem Pentäthyldiresorcin das Äthyldiresorcin darzustellen, scheiterte an der ausserordentlichen Veränderlichkeit dieser Verbindung namentlich in alkalischer Lösung. Als wir das fünffach äthylirte Product mit Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewichte 1·7 so lange erhitzten, als noch Jodäthyl entstand, hierauf nach Zusatz von Wasser und schwefeliger Säure mit Äther ausschüttelten und der ätherischen Lösung das unzweifelhaft gebildete Phenol durch Kalilauge zu entziehen versuchten, färbte sich diese bei Berührung mit Luft nacheinander in rascher Folge grün, blau, violett, dunkelroth, endlich braun. Wiewohl nach der Scheidung die kalische Flüssigkeit rasch angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt wurde, hinterliess dieser einen zwar krystallinischen, aber stark gefärbten Rückstand, der sich beim Umkrystallisiren immer mehr verschmierte. Die Lösungen des neuentstandenen unreinen Productes besassen grünblaue Fluorescenz.

Hingegen gelang es uns, aus dem Producte der Jodwasserstoffeinwirkung durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid ein vom Phenol $C_{12}H_5(C_2H_5)(OH)_4$ derivirendes

Tetracetyläthyldiresorcin.

zu gewinnen, welches durch Umkrystallisiren aus heissem absolutem Alkohol schliesslich in weissen Krystallnadeln vom unveränderlichen Schmelzpunkte 135—138° C. erhalten wurde.

In dieser Form, bei 100° C. getrocknet, gelangte die neue Verbindung zur Analyse.

I. 0·333 *g* Substanz lieferten 0·7779 *g* CO_2 und 0·1553 *g* H_2O.
II. 0·2243 *g* Substanz lieferten 0·5228 *g* CO_2 und 0·1068 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{12}H_5(C_2H_5)(OC_2H_3O)_4$	$C_{12}H_6(OC_2H_3O)_4$
C	63·70	63·57	63·77	62·17
H	5·21	5·29	5·20	4·66.

Der Versuch, dieses Acetat durch Erhitzen mit Kalilauge zu verseifen und so zu seinem Phenol zu gelangen, missglückte, wie ja nach den uns bereits bekannten Eigenschaften des Äthyldiresorcins zu erwarten war. Die Reactionsflüssigkeit färbte sich rasch intensiv braun und wir konnten daraus keinen zur Analyse tauglichen Körper abscheiden.

Ebenso wenig gelang die Verseifung mit Schwefelsäure. Bei dieser Gelegenheit beobachteten wir eine charakteristische Farbenreaction des Acetats: es löst sich in concentrirter Schwefelsäure zu einer intensiv gelbbraunen Flüssigkeit auf, welche eine prachtvolle grüne Fluorescenz zeigt. Bei Zusatz von Wasser verschwindet die Fluorescenz. Fügt man Essigsäureanhydrid zur fluorescirenden Lösung des Acetylproductes in Schwefelsäure, so tritt schmutzig violette Färbung ein, während die Fluorescenz vernichtet wird.

Es ist bemerkenswerth, wie sehr die Eigenschaften des Diresorcins durch den Eintritt einer Äthylgruppe verändert werden. Wir konnten am Diresorcin selbst nicht entfernt jene ausserordentliche Oxydirbarkeit wahrnehmen, die uns bei den Versuchen zur Darstellung des Äthyldiresorcins so hinderlich war, auch dann nicht, wenn wir das erstere auf analoge Weise aus Diresorcindiäthyläther vermittelst Jodwasserstoff erhielten. Der Äther lieferte mit Leichtigkeit 88% der theoretischen Menge an reinem Diresorcin, vom richtigen Krystallwasser-, Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt.

Auch die Acethylproducte des Äthyldiresorcins und Diresorcins weisen grössere Verschiedenheiten auf als man von homologen, im Übrigen aber gleichartig constituirten Verbindungen erwarten sollte. Das Verhalten des Tetracetyldiresorcins gegen concentrirte Schwefelsäure ist ein ganz anderes als das bereits geschilderte der acetylirten Äthylverbindung. Es löst sich mit rein citronengelber Farbe in der Säure auf, ohne Spur einer Fluorescenz. Auf Zusatz von Essigsäureanhydrid entsteht eine äusserst intensive, prachtvoll blauviolette Färbung, die bei Verdünnung mit Wasser rasch verschwindet.

Es mag hier bemerkt werden, dass wir am Tetracetyldiresorcin, von dessen vollkommener Reinheit wir uns überzeugt hatten, einen höheren Schmelzpunkt beobachteten als Benedikt

und Julius,[1] welche 152° C. angeben, während wir ihn bei 157 bis 159° C. fanden.

Wir haben in unserer fünften Mittheilung, „Über Bindungswechsel u. s. w." gezeigt, das bei der Äthylirung des Resorcins Äthylresorcindiäthyläther entsteht, den wir dort allerdings nicht rein erhalten konnten. Wir haben dort des Weiteren die Gründe auseinandergesetzt, die uns bestimmten, anzunehmen, dass die an den Kohlenstoff getretene Äthylgruppe zu beiden Äthoxylgruppen in der Orthostellung stehe. Dieselbe Argumentation führt uns beim Äthyldiresorcinätzäthyläther zur Formel

$$C_6H_2 \begin{cases} OC_2H_5 & (1) \\ C_2H_5 & (2) \\ OC_2H_5 & (3) \\ C_6H_3(OC_2H_5)_2 & (x). \end{cases}$$

Diese Formel noch weiter aufzulösen ist so lange unthunlich, so lange die Constitution des Diresorcins nicht weiter aufgehellt ist. Durch unsere Untersuchung ist vorläufig sichergestellt, dass zwei Hydroxyle eines Benzolkernes des Diresorcins sich zu einander in der Metastellung befinden und ihre Wasserstoffe durch Wanderung zu demselben eigenthümlichen Verlaufe des Alkylirungsprocesses Anlass geben, wie er auch bei anderen Metaphenolen früher von uns beobachtet worden ist.

[1] Monatshefte für Chemie, V, S. 178.

Erkennung von Diresorcin, namentlich im synthetischen Phloroglucin

von

J. Herzig und **S. Zeisel.**

Im Verlaufe unserer gemeinschaftlichen Arbeiten sind wir sehr oft in die Lage gekommen, reines Phloroglucin aus dem bekanntlich diresorcinhältigen, synthetischen des Handels darzustellen. Als Kriterium der Reinheit stand uns nur die Bestimmung des Schmelzpunktes und des Wassergehaltes, sowie die Elementaranalyse zur Verfügung.

Wir haben uns indess überzeugt, dass der Schmelzpunkt des Phloroglucins durch die Gegenwart von Diresorcin nicht sehr verändert wird. Dass die Wasserbestimmung und Elementaranalyse sogar 5% Diresorcin nur sehr unsicher erkennen lassen zeigt die nachfolgende Zusammenstellung:

Es enthalten 100 Theile

	Phloroglucin		Diresorcin	
	krystall-wasserhältig	wasserfrei	krystall-wasserhältig	wasserfrei
C...	44·44	57·14	56·69	66·56
H ..	6·17	4·76	5·51	4·68
H_2O	22·22	—	14·13	—

Phloroglucin mit einem Gehalte von 5% Diresorcin würde demnach in krystallwasserhältigem Zustande — und unter diesen Umständen sind die Differenzen relativ noch am grössten — gegenüber der reinen Verbindung bloss einen Mehrgehalt von 0·6% im Kohlenstoffe und 0·4% im Wasser aufweisen.

Unter ungünstigen Umständen — wie sie glücklicherweise bei unseren bisherigen Phloroglucinarbeiten nicht vorhanden waren — kann eine derartige Verunreinigung recht unbequem, vielleicht sogar von einschneidender Bedeutung werden.

Eine Methode, die gestattet, noch sehr kleine Mengen von Diresorcin nachzuweisen, ist daher nichts weniger als überflüssig. Vermittelst eines solchen Verfahrens könnte auch entschieden werden, welche von den bekannten Reinigungsmethoden des synthetischen Phloroglucins zu einem wirklich reinen Präparate führt, was nach dem oben Gesagten durchaus nicht gewiss ist.

Von diesem Gesichtspunkte aus wird es vielleicht mit Nachsicht beurtheilt werden, wenn wir einer an sich unbedeutenden und unfertigen Beobachtung, die zu einem Erkennungsmittel kleiner Diresorcinmengen geführt hat, hier einige Zeilen widmen.

Im Verlaufe unserer VII. Mittheilung „Neue Beobachtungen über Bindungswechsel u. s. w.“ bemerken wir, dass der Diresorcinteträthyläther in concentrirter Schwefelsäure sich mit citronengelber Farbe löst, die auf Zusatz von Essigsäureanhydrid in schönes Blauviolett übergeht. Dieselbe Reaction zeigt das Diresorcin selbst und auch sein Tetracetat. Die Färbung ist so intensiv, dass sie bei Anwendung äusserst kleiner Diresorcinmengen noch zu bemerken ist, wenn man verfährt, wie folgt.

Wenige Milligramme der Probe wurden mit circa 1 cm^3 concentrirter Schwefelsäure übergossen, 1—2 cm^3 Essigsäureanhydrid hinzugefügt und 5—10 Minuten im kochenden Wasserbade erwärmt.

Auf Zusatz von sehr viel Wasser oder besser auf Zusatz von überschüssigem Alkali verschwindet die Färbung vollkommen.

Reines Phloroglucin aus Maclurin zeigte unter diesen Umständen keine violette sondern nur eine gelbe bis gelbbraune Färbung. Ebenso Phloroglucin, welches aus synthetischem, diresorcinhältigem durch's Acetat hindurch dargestellt worden war. Die Reinigung war hier durch Umkrystallisiren des Triacetylphloroglucins erfolgt. Auch nach Skraup[1] gereinigtes Phloroglucin verhielt sich negativ. Hingegen lieferte käufliches synthetisches Phloroglucin (Merk) die Reaction sehr intensiv und noch

[1] Monatshefte für Chemie, X, S. 721.

immer recht stark ein von einem der Praktikanten des Instituts nach Will gereinigtes Präparat, welches im Kohlenstoffgehalte ein Plus von 0·4% aufwies.

Daraus geht vor Allem unzweifelhaft hervor, dass nur die Skraup'sche und die Acetatmethode der Reinigung ein diresorcinfreies Präparat liefert. In Bezug auf Bequemlichkeit ist die erstere entschieden vorzuziehen. Nur arbeitet sie bedauerlicherweise mit starkem Verluste. Wir konnten nie mehr als 40—60% des käuflichen an brauchbarem reinem Phloroglucin gewinnen. Die gleiche Ausbeute gibt auch Skraup an.

Um die Empfindlichkeit unserer Reaction zu prüfen, verrieben wir reines Phloroglucin aus Maclurin mit wechselnden Mengen Diresorcins und stellten mit diesen Gemengen die Proben an. Wir erhielten bei einem Zusatze von 0·4% Diresorcin noch immer so deutliche Färbung, dass man die äusserste Grenze der Empfindlichkeit gewiss beträchtlich höher schätzen darf.

Wir möchten bei dieser Gelegenheit noch darauf aufmerksam machen, dass auch aus synthetischem Material gewonnenes reines Phloroglucin in seinem äusseren Krystallhabitus vollkommen dem blättrig krystallinischen Producte gleicht, das man aus den Phlorogluciden des Pflanzenreichs gewinnt. Ein relativ geringer Gehalt von Diresorcin verändert den Krystallhabitus ganz auffallend; das Phloroglucin nimmt dadurch das bekannte körnig-krystallinische Aussehen des käuflichen Präparates an.

Über die Verbindungen des Phtalimids mit Phenolen

(Vorläufige Mittheilung.)

von

Dr. **Oscar Ostersetzer.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Reichenberg.

In dem deutschen Reichspatente Nr. 44268 vom 25. August 1887, welches seither erloschen ist, wird Herrn Dr. Ludwig Reese in Leipzig der gesetzliche Schutz für ein Verfahren zur Darstellung eines Farbstoffes zugesprochen, den der Erfinder Phtalimidblau nennt und seiner chemischen Natur nach als „Resorcinphtalimidinsulfosäure“ bezeichnet.

Derselbe wird nach der Patentschrift durch Condensation eines Moleküls Phtalimid mit zwei Molekülen Resorcin vermittelst concentrirter Schwefelsäure bei 100° dargestellt, die entstandene Sulfosäure durch Zusatz von Wasser, in dem sie unlöslich ist, abgeschieden und in das Natronsalz überführt.

Die Verbindung, über deren Constitution nichts Näheres bekannt ist, schien mir aus folgenden Gründen zur Untersuchung einzuladen.

Erstens bedarf die Benennung „Resorcinphtalimidinsulfosäure“ einer Richtigstellung, respective des Ersatzes durch eine, der Constitution des Körpers thatsächlich entsprechende Nomenclatur; als „Phtalimidin“ bezeichnet Graebe[1] das Reductionsproduct des Phtalimids von der Formel $C_6H_4\left<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\right>NH$, von dem doch der vorliegende Körper unmöglich deriviren kann.

[1] Berliner Berichte, 17, 2598.

Zweitens aber vermuthete ich aus der Analogie der Darstellungsweise, dass wir es da mit dem Sulfoderivate eines dem Fluoresceïn conform zusammengesetzten Körpers zu thun haben, der sich von demselben durch die Imidgruppe an Stelle eines Sauerstoffatomes unterscheidet, und dessen Constitution durch folgendes Schema versinnlicht werden könnte.

$$C_6H_4\begin{cases}-CO-NH \\ -C-(C_6H_3OH)_2O\end{cases}$$

Um mir über die Stichhältigkeit dieser Vermuthung Klarheit zu verschaffen, unternahm ich es, das Verhalten dieses Körpers wie auch das Verhalten des Phtalimids gegen andere Phenole näher zu untersuchen und festzustellen, wie weit dem Phtalimid die Fähigkeit, phtaleïnartige Derivate zu bilden, zukommt.

Wenn auch meine bisherigen Versuche noch kein positives Ergebniss lieferten, so will ich doch die erhaltenen Resultate veröffentlichen, um mir für die nächste Zeit das Anrecht auf dieses Gebiet zu wahren.

Zur Darstellung der Sulfosäure wurden ein Molekül Phtalimid und zwei Moleküle Resorcin innig vermischt, mit ungefähr dem gleichen Gewichte concentrirter Schwefelsäure versetzt und auf dem Wasserbade unter stetem Umrühren solange erhitzt, bis die Masse homogen und dünnflüssig geworden ist; die grünlich schwarze Schmelze wird nach dem Erkalten mit Wasser verrührt, wobei sich die Sulfosäure abscheidet.

Nach dem Absaugen wurde in Alkohol gelöst und auskrystallisiren gelassen, wobei sich das schwerer lösliche Phtalimid zuerst abscheidet und auf diese Weise entfernt werden kann.

Die Sulfosäure kann aus Alkohol nicht krystallisirt erhalten werden; lässt man die alkoholische Lösung derselben bei Zimmertemperatur stehen, so zeigen sich bei entsprechender Concentration wohl Anfänge von Krystallisation, die hie und da sogar ziemlich deutliche Gestalt annehmen; später aber verwischen sich dieselben wieder, es bildet sich eine syrupöse Masse, die nach Entfernung des Alkohols zu einem braunen Kuchen erstarrt.

Derselbe zerfällt nach dem Trocknen zu einem hellgelben Pulver, welches sich durch Umlösen in siedender Essigsäure reinigen lässt.

Das so erhaltene mikrokrystallinische Product ist von hellgelber Farbe und nicht unzersetzt schmelzbar: in Benzol, Chloroform und Äther ist es unlöslich, in Äthyl-, Methylalkohol und Essigsäure löst es sich, besonders beim Erwärmen, leicht und lässt sich aus letzterem Lösungsmittel durch Wasserzusatz ausfällen.

In Alkalien und deren Carbonaten löst es sich mit tiefrother Farbe und intensiv grüner Fluorescenz.

Concentrirte Salpetersäure löst die Verbindung in der Wärme und scheidet die Lösung beim Verdünnen ein gelblich graues Nitroproduct ab; die Lösung in Schwefelsäure zeigt eine tief blaurothe Farbe und lässt auf Wasserzusatz ein schmutzig graues Zersetzungsproduct zu Boden fallen. Verbrennung, Schwefel- und Stickstoffbestimmung führen übereinstimmend zu der Formel $C_{20}H_{12}O_7NS$, welche Zusammensetzung der eingangs erwähnten Voraussetzung entspricht.

Von Derivaten, die durch ihre Natur über die Constitution des Körpers Aufschluss ertheilen könnten, wurden Folgende darzustellen versucht.

Natronsalz.

Löst man die Sulfosäure in überschüssiger Natronlauge und versetzt mit einem mehrfachen Volumen absoluten Alkohols, so scheiden sich aus der stark fluorescirenden Lösung dunkel gefärbte Krystalle aus, die abfiltrirt und mit absolutem Alkohol gewaschen werden; durch Wiederauflösen in wenig Wasser und Ausfällen mit Alkohol können sie leicht rein erhalten werden und besitzen dann die Zusammensetzung $C_{20}H_{12}O_7NSNa + 7\,H_2O$. Es ist folglich von den drei ersetzbaren Wasserstoffatomen nur eines durch Natron ersetzt und kann das Salz daher als zweifach saures bezeichnet werden.

Das Natronsalz, wie auch das genau auf dieselbe Art erhältliche Ammoniumsalz sind in Wasser leicht löslich und färben animalische Fasern in trüben graublauen Tönen an; mit den Salzen aller nicht der Gruppe der Alkalien angehörenden Metalle geben sie in Wasser unlösliche Niederschläge.

Acetylverbindung.

Erhitzt man die Verbindung mit dem 3—4fachen Gewichte Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohre einige Stunden auf 150—160° und giesst die so erhaltene tiefrothe Lösung in absoluten Alkohol, so scheidet sich ein braungelber Niederschlag ab; derselbe wurde in heisser Essigsäure gelöst, mit überschüssigem Alkohol versetzt und durch öfteres Wiederholen dieser Operation in reinem Zustande erhalten.

Bei 130° getrocknet und der Analyse unterworfen, zeigte der Körper die Zusammensetzung $C_{20}H_{11}O_7NS.(C_2H_3O)_2$, es sind folglich zwei Hydroxylwasserstoffe durch den Acetylrest ersetzt, während die anderen zwei Hydroxyle offenbar wie beim Fluorescëin unter Wasserabspaltung die Bindung beider Resorcinmoleküle unter einander bewerkstelligt haben.

Die Verbindung löst sich in Alkohol, Chloroform und Essigsäure beim Erhitzen und scheidet sich beim Erkalten, rascher auf Zusatz von Alkohol als gelbgrünes krystallinisches Pulver aus.

Wässerige und alkoholische Alkalien lösen sie mit gelbrother Farbe und grüner Fluorescenz; gegen Reagentien, z. B. Salpetersäure und Schwefelsäure verhält sie sich der nicht acetylirten Verbindung sehr ähnlich.

Es wurde ferner versucht, Derivate darzustellen, die darüber Aufschluss geben könnten, was für eine Function und Stellung dem Schwefelsäurerest im Molekül zukommt.

Obwohl die Zusammensetzung dafür spricht, dass es sich hier um eine Monosulfosäure handelt, gelang es doch nicht, an dem Körper eine jener Reactionen durchzuführen, die den aromatischen Sulfosäuren eigen sind.

Versuche, die SO_3H-Gruppe durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr abzuspalten, oder aber durch Einwirkung von PCl_5 ein Sulfochlorid darzustellen, blieben erfolglos; da ferner die fast vollkommene Unlöslichkeit in Wasser auch eine bei den übrigen Sulfosäuren seltene Eigenschaft ist, so möchte ich mich veranlasst sehen, die Substanz nicht als Sulfosäure anzusprechen, sondern mit jenem Körper für verwandt zu halten, den Bayer[1] aus Phtalsäureanhydrid, Resorcin und

[1] Annalen f. Ch. u. Ph., 183, 27.

Schwefelsäure bei 100°, also auf eine der Darstellung vorliegender Verbindung ganz analoge Weise erhalten hat.

Bayer lässt es bei seiner Substanz dahingestellt sein, ob die Schwefelsäure mit einem Hydroxyl eine ätherartige Verbindung bildet (wogegen in unserem Falle allerdings die Darstellbarkeit einer Diacetylverbindung spricht), oder ob sich das SO_3 an die CO-Gruppe anlagert.

Vielleicht wird es mir in einer nächsten Mittheilung gelingen, diese Frage ihrer Lösung zuzuführen.

Zur Substitution aromatischer Kohlenwasserstoffe

von

Dr. O. Srpek.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

Bekanntlich tritt bei aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Seitenketten die Substitution durch Halogene in der Seitenkette bei erhöhter Temperatur, oder, wie J. Schramm[1] nachgewiesen hat, bei Einwirkung directen Sonnenlichtes ein, während der Ersatz im Kerne bei Abschluss von Licht und bei Gegenwart von Chlorüberträgern stattfindet. Hienach erscheint die Darstellung von zweifach substituirten aromatischen Kohlenwasserstoffen der allgemeinen Formel C_6H_4A, $C_nH_{2n}B$ nach zwei verschiedenen Methoden leicht ausführbar, bei welchen die Verbindungen C_6H_4A, CnH_{2n+1} oder $C_6H_5C_nH_{2n}B$ als Zwischenproducte gewählt werden.

Versuche, das *p*-Brombenzylchlorid darzustellen, welches anderweitig verwendet werden sollte, haben nun ein ganz eigenthümliches, von der erwähnten Regel abweichendes Resultat ergeben.

Zunächst ging ich vom Benzylchlorid aus, das bei Gegenwart von Jod allmälig im Dunklen mit der auf 1 Molekül berechneten Menge Brom versetzt wurde, und zwar wurden zu 100 *g* Benzylchlorid 5 *g* Jod zugesetzt und 126 *g* Brom langsam zutropfen gelassen. Nach etwa 36 Stunden war die ganze Brommenge eingetragen, nach weiteren 12 Stunden war das Brom soweit aufgenommen, dass der Kolbeninhalt nur schwach gefärbt erschien. Nun wurde die Flüssigkeit in einer Kältemischung zum Erstarren gebracht, die Mutterlauge abgesaugt und durch

[1] Bd. XVII, 2922. XVIII, 350, 606, 1272.

Waschen mit Alkohol entfernt und so schön weisse Nadeln erhalten. Scharf abgepresst wog das rohe Product 55 *g*. Dieser Körper ist in Benzol, Äther, Petroläther, sowie in heissem Alkohol leicht, in kaltem Weingeist schwer löslich und greift der Dampf die Augen empfindlich an.

Beim Umkrystallisiren aus Alkohol steigt der anfängliche Schmelzpunkt von 36° langsam auf 56° C., dann nach etwa 10—12 maligem Umkrystallisiren auf 59° C., dann aber nicht mehr. Trotzdem aber liegt, wie die Analysen zeigen, ein Gemisch vor. Die Analyse erfolgte derart, dass einmal in Alkohol gelöst und mit concentrirter Silbernitratlösung bei möglichst abgehaltenem Tageslichte gekocht, also das Halogen der Seitenkette ermittelt, das andere Mal der Gesammthalogengehalt nach Carius bestimmt wurde. In beiden Fällen wurde das gewogene Halogensilber im Chlorstrom bis zum constanten Gewichte erhitzt.

Die Daten zeigen durchwegs, dass Brom allerdings in den Kern, aber auch in die Seitenkette an die Stelle des Chlors eingetreten und die Substanz, deren Schmelzpunkt in keinerlei Weise erhöht werden konnte, ein Gemisch von vorwiegend *p*-Brombenzylbromid (Schmelzpunkt 61°) mit einer im Kern und in der Seitenkette gechlorten Verbindung ist.

	Seitenkette		Gesammthalogen	
Schmelzpunkt	Chlor	Brom	Chlor	Brom
45° C.	2·20%	28·18%		
52	3·19	28·12	7·6 %	51·99%
58—59	3·25	27·80	8·01	51·69

Rechnet man die gefundene Chlormenge auf Brom um, so zeigt sich, dass der Halogengehalt in allen Fällen die Zahlen etwas übersteigt, welche sich für ein zweifach substituirtes Toluol berechnen.

Eine zweite, wie beschrieben, ausgeführte Bromirung gab ganz dieselbe Substanz, auch hier liessen sich durch Umkrystallisiren keine höher als 58—59° schmelzenden Fractionen erhalten, und enthielten alle Krystallisationen schon beim Kochen mit Silbernitrat abspaltbares Brom. Dasselbe eigenthümliche Resultat lieferte die Chlorirung von reinem *p*-Bromtoluol. Sie erfolgte in einem Kolben, der mit elastischen Zu- und Abfuhrsschläuchen

versehen und im directen Sonnenlichte auf einer ziemlich empfindlichen Wage aufgehängt war.

Das eingefüllte Bromtoluol wurde durch sehr gelindes Erwärmen verflüssigt, hierauf ohne weiteres Erhitzen ein rascher Chlorstrom eingeleitet. 50 *g* Bromtoluol brauchten drei Stunden, bis die für 1 Atom Chlor berechnete Gewichtszunahme von 21 *g* eingetreten war. Nach dem Erwärmen, Absaugen, Waschen mit Alkohol und scharfem Abpressen erhielt ich 28 *g* krystallisirte Substanz. Die Verarbeitung erfolgte genau so wie früher, auch hier stieg der Schmelzpunkt sehr allmälig und blieb dann bei 52° C. stehen. Alle Fractionen schieden mit Silbernitrat erwärmt Bromsilber ab.

Schmelzpunkt	Seitenkette		Gesammthalogen	
36°	1·9 % Cl	31·6% Br	13·8% Cl	43·4 % Br
52°	3·26	27·8	7·9	50·76

Auch hier findet man nach Zurechnung des auf Brom berechneten Chlors zu der gefundenen Brommenge höhere Zahlen, als sich für ein Dibromtoluol berechnen, dass also allen Fractionen in kleiner Menge höher substituirte Toluole anhaften müssen.

Trotz der Differenz in Zusammensetzung und Schmelzpunkt ist die in beiden Fällen erhaltene krystallisirte Verbindung im Wesentlichen nichts Anderes als *p*-Brombenzylbromid, dem schwer zu beseitigende halogenreichere Verunreinigungen anhaften. Abgesehen von den mitgetheilten Daten, spricht dafür vor Allem der Umstand, dass durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung, die nebenbei bemerkt, rasch verläuft, reichliche Mengen einer in kleinen Blättchen krystallisirenden, bromhältigen Säure gebildet werde, die nach Schmelzpunkt (251° C.) und Löslichkeit in Alkohol, Äther und Wasser zweifellos *p*-Brombenzoësäure ist.

Die Entstehung des Brombenzylbromids lässt sich in keiner Weise erklären, als durch die Annahme, dass Chlor und Brom sich auch in aromatischen Verbindungen, u. zw. gegenseitig verdrängen können und die verdrängten Elemente gleichfalls substituiren, welche Annahme aber die gleichzeitige Entstehung eines zweifach gechlorten Toluols, vielleicht von *p*-Chlorbenzylchlorid bedingt.

Ich habe versucht, letzteres aus den öligen Nebenproducten und alkoholischen Mutterlaugen zu isoliren, es ist mir dies nicht gelungen, doch ist die Anwesenheit desselben ziemlich wahrscheinlich, da die öligen Nebenproducte mit alkoholischem Silbernitrat gekocht, relativ viel mehr Chlor abgeben als die krystallisirte Substanz.

Nimmt man die gleichzeitige Bildung von Brombenzylbromid und Chlorbenzylchlorid als erwiesen an, so kann man sie durch folgende Reactionen erklären: Bromtoluol und Chlor geben anfänglich entweder Brombenzylchlorid oder Chlorbenzylchlorid.

Im ersten Fall wird das Brombenzylchlorid durch weitere Einwirkung des Chlors in Chlorbenzylchlorid verwandelt und das verdrängte Brom durch die Einwirkung des Lichtes unterstützt auf unverändertes Bromtoluol normal unter Bildung von Brombenzolbromid wirken, welche Reaction im ersten Falle unmittelbar nach der Bildung des Chlorbenzylchlorids eintritt. In ähnlicher Art kann der anormale Verlauf der Bromirung des Benzylchlorids in zweifacher Weise aufgefasst werden. In beiden Processen wirken die verdrängten Halogene gemäss den Reactionsbedingungen — im Derivate den Kern — im Licht die Seitenkette substituirend, die Einwirkenden aber ebenso auch verdrängend. Welche Folge von Reactionen, wie sie früher erwähnt wurden, wahrscheinlicher ist, kann nicht entschieden werden.

Ich habe versucht, ob Brom und Chlor auch substituirende Gruppen zu verdrängen vermögen und desshalb die Einwirkung von Brom und Chlor auf *o*- und *p*-Nitrotoluol vorgenommen, dabei aber gefunden, dass im directen Sonnenlichte bei gewöhnlicher Temperatur nicht die geringste Einwirkung erfolgt. Dieser negative Verlauf zeigt, dass Sonnenlicht auf den Eintritt von Halogen in die Seitenkette nicht allgemein erleichternd wirkt, sondern der Verlauf ebenso wie durch Steigerung der Temperatur von den im Kerne befindlichen Substituenten abhängig ist.

Ebenso resultatlos verlief der Versuch, Toluol durch Jod im directen Sonnenlichte zu verändern.

Preis des ganzen Heftes: 1 fl. 20 kr. = 2 RMk. 40 Pfg.

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCIX. BAND. VIII. bis X. HEFT.

Jahrgang 1890. — October bis December.

(Mit 1 Tafel.)

ABTHEILUNG II. b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

WIEN, 1890.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI F. TEMPSKY,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

INHALT

des 8. bis 10. Heftes October bis December 1890 des XCIX. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Preis des ganzen Heftes: 1 fl. 20 kr. = 2 RMk. 40 Pfg.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCIX. Band. VIII. Heft.

ABTHEILUNG II. b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

XIX. SITZUNG VOM 9. OCTOBER 1890.

Der Vicepräsident der Akademie, Herr Hofrath Dr. J. Stefan, führt den Vorsitz und begrüsst die Mitglieder der Classe bei Wiederaufnahme der akademischen Sitzungen und insbesondere das neu eingetretene Mitglied Prof. Dr. V. v. Ebner.

Hierauf gibt der Vorsitzende Nachricht von dem Ableben des wirklichen Mitgliedes dieser Classe, Hofrath Dr. Ludwig Barth Ritter von Barthenau, am 3. August in Wien, und des wirklichen Mitgliedes der philosophisch-historischen Classe, em. Prof. Dr. Lorenz Ritter v. Stein, am 23. September l. J. in Weidlingau.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Der Secretär legt die im Laufe der Ferien erschienenen akademischen Publicationen vor, und zwar:

Den 40. Jahrgang des Almanachs der kaiserlichen Akademie für das Jahr 1890; ferner von den

Sitzungsberichten der Classe, Jahrgang 1890, Abtheilung I, Heft IV—V (April—Mai); Abtheilung II a, Heft IV—VI (April bis Juni); Abtheilung II. b., Heft IV—VI (April—Juni) und die

Monatshefte für Chemie Nr. VI (Juni) und Nr. VII bis VIII (Juli—August) 1890.

Für die Wahl zu Mitgliedern dieser Classe sprechen ihren Dank aus, und zwar:

Das wirkliche Mitglied Prof. Dr. V. v. Ebner in Wien, die correspondirenden Mitglieder im Inlande Prof. Dr. M. Willkomm in Prag und Prof. Dr. H. Weidel in Wien, schliesslich

das correspondirende Mitglied im Auslande Prof. Ph. van Tieghem in Paris.

Das k. k. Ministerium für Cultus und Unterricht übermittelt eine Anregung der Akademie der Wissenschaften zu Bologna, betreffend den Zusammentritt eines neuerlichen Congresses in Rom zur Feststellung eines Anfangs-Meridians für Längen- und Zeitbestimmung und stellt das Ersuchen um Berathung dieses Gegenstandes im Schoosse der kaiserlichen Akademie und um möglichst schleunige Berichterstattung hierüber.

Das k. k. Ministerium des Innern übermittelt die von der n. ö. Statthalterei vorgelegten Tabellen über die in der Winterperiode 1889/90 am Donaustrome im Gebiete des Kronlandes Niederösterreich und am Wiener Donaucanale stattgehabten Eisverhältnisse.

Das c.M. Prof. Dr. Richard Maly in Prag übersendet eine im chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag vom Assistenten L. Storch ausgeführte Untersuchung, betitelt: „Zur Frage der Constitution des Thioharnstoffes“ I.

Das c. M. Prof. Dr. Richard Maly in Prag übersendet ferner eine Arbeit des Herrn Carl Haaf aus dem Laboratorium des Prof. v. Nencki in Bern, betitelt: „Zur Kenntnis der Guanamine.“

Das w. M. Herr Hofrath Prof. L. Boltzmann in Graz übersendet eine im physikalischen Institute der k. k. Universität in Graz von Prof. Dr. J. Klemenčič ausgeführte Arbeit, betitelt: „Einige Bemerkungen über Normalwiderstände.“

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Über Elementaranalyse auf elektrothermischem Wege“, von Herrn Prof. J. Oser am chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Wien.
2. „Über Conographie. Ein Beitrag zur constructiven Geometrie der Kegelschnitte“, von Herrn Adalbert Breuer, Prof. an der k. k. Staats-Oberrealschule in Trautenau.

Herr August Adler, Supplent an der k. k. Staats-Oberrealschule in Klagenfurt, übersendet eine Abhandlung: „Über

die zur Ausführung geometrischer Constructionsaufgaben zweiten Grades nothwendigen Hilfsmittel."

Herr Dr. Gejza Bukowski übersendet einen vorläufigen Schlussbericht über seine geologische Reise in Kleinasien, ddo. Bochnia, am 25. Juli 1890.

Herr Franz v. Dobrzyński, Privatdocent an der k. k. technischen Hochschule in Lemberg, übersendet folgende Mittheilung: „Über die photographische Wirkung der elektromagnetischen Wellen".

Herr Prof. Dr. A. Grünwald in Prag übersendet folgende weitere Mittheilung: „Über das sogenannte II. oder zusammengesetzte Wasserstoffspectrum von Dr. B. Hasselberg und die Structur des Wasserstoffes."

Das w. M. Prof. A. Lieben überreicht nachstehende zwei Arbeiten:

1. „Über eine neue quantitative Methode zur Bestimmung der freien Salzsäure des Magensaftes", von Dr. A. Jolles in Wien.
2. „Über Veratrin", von Dr. S. Stransky in Budapest.

Das c. M. Prof. L. Gegenbauer in Innsbruck überreicht eine Abhandlung, betitelt: „Über Congruenzen mit mehreren Unbekannten."

Der Secretär legt Angaben über die Arbeiten der Tiefsee-Expedition vor.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Ph. van Tieghem et H. Douliot, Recherches comparatives sur l'Origine des membres endogènes dans les plantes vasculaires. Paris, 1889; 8°.

Zur Frage der Constitution des Thioharnstoffes (I.)

von

L. Storch.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. R. Maly
an der k. k. deutschen Universität in Prag.

Dem Thioharnstoffe wurde und wird auch jetzt noch fast allgemein die symmetrische Formel NH_2CSNH_2 beigelegt, wonach er als Thiocarbamid aufgefasst wird. Es ist jedoch eine Reihe von Körpern bekannt geworden, die theils mit Hilfe von Rhodanammonium, das ja durch eine interessante Reaction auf dem Wege innerer Umlagerung in Thioharnstoff übergeht, theils aus diesem selbst erhalten worden sind, welche nothwendig als Derivate des Thioharnstoffes anzusehen sind, aber ein Verhalten zeigen, wie es Abkömmlingen eines Körpers von dieser Formel nicht zukommen kann.

So gelang es nicht, die Thiohydantoine, die aus Thioharnstoff, respective dessen Substitutionsproducten und Monochloressigsäure entstehen, zu entschwefeln (Volhard, Maly, Mulder), was bei dem Ausgangsmateriale leicht gelingt (Hofmann). Dies deutete auf eine andere Art der Bindung des Schwefels, als wie sie im Thioharnstoffe angenommen wurde. Der Beweis hiefür wurde zuerst von Andreasch[1] und bald darauf von Liebermann und Lange[2] erbracht. Der erstere erhielt durch Spaltung mit Alkalien aus dem einfachsten Thiohydantoin Cyanamid und Thioglycolsäure, letztere aus dem Diphenylthiohydantoin Diphenylharnstoff und Thioglycolsäure. Aus diesen Resultaten zog Liebermann den Schluss, dass in den Thiohydantoinen der Schwefel

[1] Ber. d. d. ch. G., **12**, 1385.

[2] Ib., **12**, 1588.

nicht allein an das Kohlenstoffatom des Harnstoffes, sondern auch an den Rest der Essigsäure gebunden ist, was er durch die Formel

$$\begin{array}{l} NH \\ \| \\ C{-}S{-}CH_2 \\ |\qquad\ | \\ NH{-\!-}CO \end{array}$$

für das Thiohydantoin zum Ausdrucke brachte.

Diese erschienen dann nicht mehr als Derivate des Thioharnstoffes von der symmetrischen Formel, sondern als Abkömmlinge eines Isomeren

$$\begin{array}{l} NH \\ \| \\ C{-}SH \\ | \\ NH_2 \end{array}$$

des Isothioharnstoffes.

Eine solche Auffassung eines Thioharnstoffabkömmlings findet sich schon einige Jahre früher (1877) in einer aus Nencki's Laboratorium hervorgegangenen Arbeit Jäger's[1] über Phenylthiohydantoinsäure, welche dieser Phenylcarbodiimidosulfoessigsäure nennt und die er aus Rhodanammonium, Anilin und Monochloressigsäure erhielt:

$$\begin{array}{l} NH \\ \| \\ C{-}S{-}CH_2{-}COOH \\ | \\ NHC_6H_5; \end{array}$$

sie gab bei der Spaltung Phenylharnstoff und Thioglycolsäure. Gleichzeitig untersuchte auch Rathke[2] die phenylirten Thioharnstoffe, und er wurde durch die Löslichkeit dieser Körper in Alkalien ebenfalls zur Annahme einer Hydrosulfylgruppe in denselben geführt. Diphenylthioharnstoff ist demnach entsprechend der Formel

$$C\begin{cases} {/\!\!/}NC_6H_5 \\ {-}SH \\ {\diagdown}NHC_6H_5 \end{cases}$$

[1] J. f. pr. Ch., (2), **16**, 17.

[2] Ber. d. d. ch. G., **12**, 772; **14**, 1778.

constituirt aufzufassen. Durch die Einwirkung von Bromäthyl stellte er daraus das Bromhydrat des Äthyläthers dar:

$$C\begin{matrix} \diagup\!\!\diagup N\,C_6H_5 \\ -S-C_2H_5.HBr. \\ \diagdown NH\,C_6H_5 \end{matrix}$$

Früher schon hatte Claus[1] durch Einwirkung von Jodäthyl auf Thioharnstoff einen Körper erhalten, dem er die Formel

$$\begin{matrix} NH_2 \\ | \\ C \\ | \\ NH_2 \end{matrix}\begin{matrix} \diagup J \\ \\ \diagdown S-C_2H_5 \end{matrix}$$

gibt; Bernthsen und Klinger[2] haben das analoge Methyl- und Benzylderivat hergestellt und schliessen sich in Bezug auf die Constitution der gewonnenen Körper der Ansicht von Claus an. Danach sind die Producte durch Addition von Halogenalkylen an den symmetrischen Thioharnstoff entstanden, wie auch Liebermann die Bildung von Thiohydantoine als aus primär gebildetem Additionsproducte von symmetrischem Thioharnstoffe und Monochloressigsäure unter Abspaltung von Chlorwasserstoff auffasst.

Dieser Vorstellung steht jene von Rathke gegenüber, die schon dem Ausgangskörper, dem Thioharnstoffe, die unsymmetrische Formel zuertheilt. Die Einwirkung der Halogenalkyle besteht in einer Substitution des Wasserstoffes der Hydrosulfylgruppe durch das Alkyl. Er findet eine weitere Stütze für seine Ansicht in dem eigenthümlichen Charakter der Verbindungen des Thioharnstoffes mit Metallsalzen.

Durch die modernen Anschauungen über Tautomerie, die auch auf Thioharnstoff ausgedehnt worden sind,[3] ist die Frage nach der Constitution des Thioharnstoffes insoweit in den Hintergrund getreten, als eben diese Lehre die Möglichkeit zugibt, dass die Reactionen eines Körpers nicht immer durch eine Formel gedeutet werden können, dass er je nach Verhältnissen, die nicht

---

1 Ber. d. d. ch. G., 8, 43; Ann. d. Ch, 179, 146.

2 Ber. d. d. ch. G., 11, 492; 12, 574.

3 Laar, Ber. d. d. ch. G., 18, 648.

immer genau erforscht sind, entsprechend einer oder der zweiten Formel reagirt. In dieser Weise sind auch die Resultate der Arbeiten von Hantsch über die Amidothiazole[1] und jene von Gabriel[2] über die substituirten ψ-Thioharnstoffe erläutert worden.

Für den Thioharnstoff hätte man danach zwei tautomere Formen

$$\begin{array}{c} NH_2 \\ | \\ CS \\ | \\ NH_2 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} NH \\ \| \\ C{-}SH \\ | \\ NH_2 \end{array},$$

die eines Thiocarbaminsäureamids und die eines Thiocarbaminsäureimids (oder Imidothiocarbaminsäure Bernthsen[3]).

Nun ist es aber noch nicht sichergestellt, ob hier wirklich eine Tautomerie vorliegt, insofern als es möglich ist, dass dem Thioharnstoffe nur eine der beiden Formeln zukommt. Auch die Frage der Desmotropie kann nicht ganz von der Hand gewiesen werden.[4] Tritt doch der Thioharnstoff, wenn er aus Rhodanammonium gewonnen wird, in Form von langen Nadeln auf, die erst nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser in die dicken rhombischen Krystalle übergehen, die als Kriterium der Reinheit gelten. Können nicht dabei solche geringfügige Umlagerungen, wie sie der Übergang einer desmotropen Form in die andere verlangt, auftreten, da doch die relativ bedeutende Umwandlung in Rhodanammonium beim Stehen der wässerigen Lösung des Thioharnstoffes bei gewöhnlicher Temperatur vorsichzugehen scheint?

Beiträge zur Lösung dieser interessanten Frage, vor Allem die Erledigung jenes Theiles derselben, der sich auf die Ermittlung der Structur des Thioharnstoffes unter Anwendung von gelinde wirkenden Mitteln bei Vermeidung höherer Temperatur bezieht, stellte ich mir als Aufgabe.

---

[1] Ann. d. Ch., **249**, 31.

[2] Ber. d. d. ch. G., **22**, 2984.

[3] Ann. d. Ch., **211**, 85.

[4] Vergl. Hantsch, Ann. d. Ch., **250**, 262. Der dort angegebene zweite Schmelzpunkt des Thioharnstoffes (149°), den der geschmolzene und wiedererstarrte Körper zeigt, ist der constante Schmelzpunkt des Systems Rhodanammonium ⇄ Thioharnstoff.

Kommt dem Thioharnstoffe die Constitution eines Thiocarbaminsäureimids oder Carboamidoimidomercaptans zu, so ist zu erwarten, dass er sich Oxydationsmitteln gegenüber wie ein Mercaptan verhalten und je nach Umständen ein Disulfid oder vielleicht sogar eine Sulfosäure liefern wird.

Ich habe zuerst diese Oxydationen, und zwar in saurer Lösung unter Anwendung verschiedener Mittel vorgenommen.

I. Oxydation des Thioharnstoffes mit Hilfe von Jod.

Trotzdem diese Versuche fast eine Wiederholung jener von Claus[1] erscheinen, so habe ich sie doch ausgeführt, weil man im Jod ein weit weniger energisches Mittel vor sich hat, als in den von Claus benutzten anderen Halogenen, und eben dieses auch leichter eine Beurtheilung des Verlaufes der Reaction in quantitativer Hinsicht zulässt.

Claus erhielt bei der Einwirkung von Chlor und Brom auf concentrirte alkoholische Lösungen, unter besonderen Verhältnissen auch auf eine Mischung von Thioharnstoff mit zur Lösung unzureichenden Wassermengen Substanzen, die er als Chlor-, beziehungsweise Bromthioharnstoff bezeichnet, und die beste Ausbeute, wenn er auf 1 Mol. Thioharnstoff 1 Mol. Brom anwandte. Dem so erhaltenen Körper gab er die empirische Formel $(CSN_2H_4)_2Br_2$ und fasst ihn als Additionsproduct besonderer Art auf:

```
NH2          NH2
|  /Br  Br\   |
C/ —S—S— \C
|             |
NH2          NH2
```

Ich vollführte die Einwirkung von Jod auf eine kalte wässerige Thioharnstofflösung in grosser Verdünnung und verfolgte sie titrimetrisch. Die erstere Lösung enthielt 1·002 *g* in 100 *cm*³, die verwendete Jodlösung war 0·0701-normal. Würde 1 Mol. Thioharnstoff 1 At. Jod verbrauchen, so würden 10 *cm*³ der Thioharnstofflösung 18·8 *cm*³ Jodlösung nöthig haben.

Zu 10 *cm*³ der Thiolösung wurde solange Jodlösung zugefügt, bis Jodkaliumstärkekleister freies Jod anzeigte. Das war beim

[1] Ann. d. Ch., **179** 135.

15. Cubikcentimeter eingetreten. Die Flüssigkeit blieb selbst nach einem grösseren Zusatze von Jod völlig klar; auch nach längerem Stehen fand keine weitere Jodabsorption statt.

Da es wohl denkbar war, dass das Auftreten von freier Jodwasserstoffsäure in Folge der Reaction zu einem Gleichgewichtszustande zwischen den reagirenden Körpern führt, so versuchte ich die frei werdende Säure successive theilweise durch Natriumbicarbonat abzusättigen. Doch führte das nicht zum Ziele, denn je grösser die Menge des in Reaction getretenen Jods war, somit je mehr des Reactionsproductes entstanden war, ein desto grösseres, schwer zu ermittelndes Säurequantum ist nöthig, um die Zersetzung des in Lösung befindlichen Körpers zu verhindern. Ist eine Säuremenge unzureichend, so tritt nach wenigen Augenblicken die Abscheidung von Schwefel auf. Aber selbst da ist es nicht möglich, über den Betrag von 15 cm^3 hinauszugehen.

In den ohne Zusatz von Natriumbicarbonat erhaltenen Lösungen ist nun leicht die Existenz eines Körpers nachzuweisen, der auch bei Anwendung anderer Oxydationsmittel entsteht und der sich durch sein sehr schwer lösliches Nitrat kennzeichnet. Versetzt man diese Lösungen mit einer kalt gesättigten Kalilösung, so scheiden sich nach kurzer Zeit weisse, kleine Krystalle des erwähnten Nitrats aus, von denen unten die Rede sein wird.

II. Oxydation mit Hilfe von Kaliumpermanganat.

Die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf eine mit Schwefel- oder Salpetersäure versetzte wässerige Lösung von Thioharnstoff vollzieht sich unter Erwärmung und rascher Entfärbung der zufliessenden Chamäleonlösung. Nach Zusatz einer gewissen Menge des Oxydationsmittels bleibt die Färbung bestehen, oder besser gesagt, sie verschwindet nur sehr langsam, während dessen sich die Flüssigkeit trotz Säureüberschuss schwach bräunlich färbt; die völlige Entfärbung tritt nicht mehr ein.

Wird die Flüssigkeit nun erwärmt, so scheidet sich Schwefel ab; ich arbeitete daher zur Vermeidung des Einflusses der Reactionswärme unter Eiskühlung.

Verwendet wurde eine Lösung, die in 100 cm^3 5·071 *g* Thioharnstoff enthielt. Die Chamäleonlösung war 0·6619-normal. 1 *g* Thioharnstoff würde, wenn 1 At. Sauerstoff pro Molekül

desselben in Reaction tritt, 39·75 *cm*³ Permanganatlösung nöthig haben.

1. 10 *cm*³ Thiolösung, nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure titrirt, verbrauchten 22·9 *cm*³ $KMnO_4$-L. oder 1·13 At. O Aus dieser Lösung konnte durch Alkalinitrate ein Niederschlag erhalten werden, das Nitrat eines schwefelhaltigen Körpers; ich vollführte daher die weiteren Oxydationen in salpetersaurer Lösung.
2. 10 *cm*³ Thiolösung, 6 *cm*³ HNO_3(44 V.%), 23·25 *cm*³ $KMnO_4$, 0 H_2O, 1·15 At. O.
3. 10 *cm*³ Thiolösung, 3 *cm*³ HNO_3 (44 V.%), 22·5 *cm*³ $KMnO_4$, 0 H_2O, 1·12 At. O.
4. 10 *cm*³ Thiolösung, 20 *cm*³ HNO_3 (44 V.%), 23·4 *cm*³ $KMnO_4$, 20 *cm*³ H_2O, 1·16 At. O.
5. 10 *cm*³ Thiolösung, 10 *cm*³ HNO_3 (44 V.%), 25·1 *cm*³ $KMnO_4$, 100 *cm*³ H_2O, 1·24 At. O.
6. 50 *cm*³ Thiolösung, 50 *cm*³ HNO_3(44 V.%), 110·55 *cm*³ $KMnO_4$, 0 H_2O, 1·10 At. O.

Aus allen Lösungen schied sich das schwer lösliche Nitrat aus; kurze Zeit nach ihrer Herstellung waren sie völlig frei von Schwefelsäure. 3. und 5. waren bräunlich gefärbt.

Die Übereinstimmung ist eine gute und beweist, dass, unabhängig von der Natur der Säure, vom Säuregehalte, wenn er nicht ein geringerer ist, als die einzelnen Stoffe zur Salzbildung bedürfen, und der Wassermenge, wenn diese ein gewisses Mass nicht überschreitet, wodurch die Reaction in eine andere Bahn gelenkt wird, stets ein und dieselbe Menge von Sauerstoff in Reaction tritt, somit immer ein und dasselbe Product oder mehrere Producte in demselben Verhältnisse auftreten.

Für die Darstellung des schwer löslichen Nitrats ist desshalb folgender Weg eingeschlagen worden: 5·5 *g* Thioharnstoff werden in 100 *cm*³ Wasser gelöst und 110 *cm*³ Salpetersäure vom sp. Gew. 1·22 zugegeben. Hierauf kühlt man in Eis und lässt eine Kaliumpermanganatlösung bis zur Rothfärbung zufliessen (253·5 *cm*³ der obigen Concentration). Schon während des Einfliessens der Chamäleonlösung findet die Ausscheidung des Nitrats statt. Man lässt noch etwa eine Stunde in Eis stehen, filtrirt, wäscht mit Eiswasser, bis das Filtrat auf Lackmuspapier kaum

mehr sauer reagirt. Aus den Waschwässern kann man durch Zusatz von stärkerer Salpetersäure noch eine kleine Menge des Nitrats gewinnen.

Die Ausbeute an dem durch wiederholtes Abpressen zwischen Filtrirpapier (und während drei Stunden) im Vacuum getrockneten Nitrat betrug bei verschiedenen Darstellungen 114 bis 123% vom Thioharnstoffe. Der Körper stellt farblose, kleine Prismen dar, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. Die Lösung röthet Lackmuspapier kaum, wohl aber Lackmustinctur; beim Erhitzen zersetzt sie sich allmälig unter Schwefelabscheidung. In verdünnter Salpetersäure ist die Substanz fast unlöslich und wird daher durch diese Säure aus der wässerigen Lösung abgeschieden; auch Alkohol löst sie nicht.

Unter Wasser zersetzt sie sich bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit unter Gasentwicklung. Die trockene Substanz ist nur bei Temperaturen nahe bei 0° halbwegs beständig, über Null, besonders wenn sie noch Spuren von Salpetersäure enthielt oder unter der Flüssigkeit schon eine theilweise Zersetzung erfahren hat, zersetzt sie sich unter Aushauchen von Cyan- und Rhodanwasserstoffsäure bei Zimmertemperatur nach einiger Zeit spontan und mit Heftigkeit unter Zurücklassung eines gelben Körpers. Sie kann desshalb nicht aufbewahrt werden.

Concentrirte Salpetersäure, wie auch solche von einer Dichte 1·22, oxydirt sie schon bei gewöhnlicher Temperatur völlig; die Lösung enthält den gesammten Schwefel als Schwefelsäure.

Die wässerige, frische Lösung des Nitrats zeigt folgende Reactionen: Eisenchlorid gibt keine Färbung, ebensowenig Kupfersulfat. Silbernitrat verändert in der Kälte nicht, bei gelinder Wärme tritt Schwefelsilber auf, ebenso auf Zusatz von Ammoniak. Quecksilberoxyd entschwefelt nicht, erst nach Zusatz von Ammoniak, aber auch dann sehr langsam. Bei Zusatz von Natronlauge, Ammoniak, ja selbst Natriumacetat, wird Schwefel sofort, beziehungsweise nach einigen Augenblicken ausgeschieden.

Mit Rücksicht auf die hohe Zersetzlichkeit musste die Substanz für die Analyse immer frisch bereitet werden und durfte nach starkem Abpressen zwischen Filtrirpapier höchstens 2—3 Stunden im Vacuum über Schwefelsäure verbleiben. Aber auch

dann war der Beginn der Zersetzung durch das Auftreten eines schwachen Blausäuregeruches wahrzunehmen.

Da sich die Substanz beim Erhitzen mit grosser Lebhaftigkeit, jedoch ohne eigentliche Explosion, unter Entwicklung von Untersalpetersäure zersetzt, so war die Elementaranalyse nicht ohne Schwierigkeiten ausführbar. Eine Anzahl von Kohlenstoffbestimmungen verunglückte, und nur eine ungemein langsame, mehrere Stunden verlaufende Verbrennung gab annähernde Zahlenwerthe. Die Wasserstoffbestimmungen lieferten befriedigende Übereinstimmung. Die Bestimmung des Schwefels erfolgte durch Oxydation mit Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Schmelzen mit Natriumcarbonat und Kalisalpeter. Die Salpetersäure wurde mit Hilfe von Natronlauge unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator titrirt.

I. 0·8503 *g* gaben 1·4370 $BaSO_4$, entsprechend 23·23% S.
0·3754 *g* verbrauchten 20·1 *cm*³ NaOH ($J_1 = 0·1397$), entsprechend 47·12% HNO_3.
0·4658 *g* verbrauchten 35·0 *cm*³ NaOH ($J_1 = 0·1397$), entsprechend 47·24% HNO_3.

II. 0·4926 *g* gaben 0·1282 *g* Wasser, 0·1837 *g* CO_2, entsprechend 2·89% H; 10·2% C.

III. 0·4905 *g* gaben 0·1275 *g* Wasser, 0·1835 *g* CO_2, entsprechend 2·90% H; 10·2% C.
0·2866 *g* gaben 75·6 *cm*³ N bei 18·0° und 734·0 *mm*, entsprechend 30·01% N.

IV. 0·5274 *g* gaben 0·1416 *g* H_2O und 0·1864 *g* CO_2, entsprechend 2·98% H; 9·64% C.

V. 0·5270 *g* gaben 0·1449 *g* H_2O und 0·1844 *g* CO_2, entsprechend 3·06% H; 9·54% C.

VI. 0·5258 *g* gaben 0·1559 *g* H_2O und 0·1590 *g* CO_2, entsprechend 3·29% H; 8·25% C.
0·3008 *g* gaben 80·0 *cm*³ N bei 20° und 752·5 *mm*, entsprechend 30·1% N.

VII. 0·2718 *g* gaben 73·0 *cm*³ N bei 19·8° und 752 *mm*, entsprechend 30·39% N.

VIII. 0·5229 *g* gaben 0·1381 *g* H_2O, entsprechend 2·94% H.
0·9254 *g* gaben 1·5585 *g* $BaSO_4$, entsprechend 23·15% S.

	Gefunden							
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
C	—	10·2	10·2	9·64	9·54	8·25	—	—
H	—	2·89	2·90	2·98	3·06	3·29	—	2·94
N	—	—	30·01	—	—	30·1	30·39	—
S[1]	23·23	—	—	—	—	—	—	23·15
HNO_3	47·12 47·24	—	—	—	—	—	—	—

Die Formeln

verlangen:

	$CSN_2H_4.HNO_3$	$CSN_2H_3.NHO_3$	$CSN_2H_2.HNO_3$
C	8·63%	8·70%	8·75%
H	3·60	2·90	2·19
N	30·22	30·44	30·66
S	23·02	23·19	23·36
HNO_3	45·32	45·65	—

Die Zahlen für N und S lassen erkennen, dass eine tiefer eingreifende Zersetzung des Thioharnstoffes nicht stattgefunden hat. Die Wasserstoffbestimmung, die allein unter den drei Formeln entscheiden kann, führt unzweideutig zur Formel $CSN_2H_3.HNO_3$ oder richtiger $(CSN_2H_3)_2(HNO_3)_2 = 2CSN_2H_4 + 2HNO_3 - H_2$.

Diese Verbindung ist wohl mit der von Mac Gowan[2] aus dem Dischwefelharnstoffdichlorid (von Claus) und Salpetersäure dargestellten und auch aus den Mutterlaugen vom Thioharnstoffnitrate, vielleicht in Folge

[1] Eine mehrere Tage im Vacuum gestandene Probe gab: 21·84% S und 46·29% HNO_3.
[2] J. pr. Ch., 33, 190.

eines Gehaltes der Salpetersäure an salpetriger Säure, erhaltenen identisch, wenn sie auch dieser Chemiker als „ziemlich beständig“ anspricht.

Für die Bildung dieses Körpers eine ähnliche Deutung anzunehmen, wie sie Claus für die Einwirkung von Halogenen auf Thioharnstoff gegeben hat, ist nicht zulässig, man würde denn dem salpetersauren Thioharnstoffe die Formel

$$\begin{array}{l} NH_2 \\ | \diagup NO_3 \\ C \\ | \diagdown SH \\ NH_2 \end{array}$$

geben.

Sie erscheint vielmehr als nothwendige Folge der unsymmetrischen Formel des Thioharnstoffes:

$$\begin{array}{ccccccc} NH & & NH & & NH & & NH \\ \| & & \| & & \| & & \| \\ C-S\vdots H & \underline{\quad} & H\vdots S-C & +O= & C-S & -S- & C \; +H_2O \\ | & & | & & | & & | \\ NH_2 & & NH_2 & & NH_2 & & NH_2 \end{array}$$

Dieser Körper, das Carboamidoimidodisulfid, ist nur in Verbindung mit stärkeren Säuren halbwegs beständig. Die freie Substanz oder die Salze mit schwächeren Säuren (Essigsäure) erleiden sehr bald einen Zerfall, wie man ihn bei Disulfiden organischer Körper antrifft. Während jedoch die Disulfide der aliphatischen Reihe erst bei erhöhter Temperatur, z. B. bei der Destillation, Zersetzung unter Abscheidung von Schwefel erfahren, zeigt der vorliegende Körper in wässeriger Lösung dieses Verhalten schon bei Zimmertemperatur.

Die Ausbeute an einem solchen Körper müsste, wenn er allein sich bilden würde, $181\cdot6^0/_0$ vom Thioharnstoffe sein. Da nur bis $123^0/_0$ erhalten worden sind, so entstanden $67\cdot6^0/_0$ der Theorie.

Der sehr gleichmässige Sauerstoffverbrauch bei der Oxydation macht es höchst wahrscheinlich, dass bei der Oxydation ausser dem schon beschriebenen noch und nur noch ein zweiter Körper von constanter Zusammensetzung auftritt. Da nun $67\cdot6^0/_0$ der Moleküle Thioharnstoff nur $67\cdot6\times0\cdot5$ Atom Sauerstoff brauchen, 100 Moleküle des ersteren aber nach den Versuchen

115 Atome Sauerstoff benöthigten, so verbleiben für die 32·4% der Moleküle noch 81·2 Sauerstoffatome oder 2·5 Atome Sauerstoff pro Molekül Thioharnstoff. Da mit Rücksicht darauf, als nicht die ganze Menge des gebildeten Disulfidnitrats gewonnen worden ist, diese Zahl von 2·5 Atomen eher zu klein als zu gross ist, so ist es wahrscheinlich, dass der zweite Körper, der bei der Oxydation aus Thioharnstoff entsteht, durch 3 Atome Sauerstoff gebildet wird. Unter dieser Annahme sollte die Ausbeute an Disulfidnitrat 74% der Theorie sein.

Dieser zweite Körper müsste die von mir erwartete Carboamidoimidosulfonsäure.

$$\begin{array}{l} NH \\ \| \\ C-SO_3H\,, \\ | \\ NH_2 \end{array}$$

sein und sich in den Mutterlaugen vom Disulfidnitrat finden.

Wird diese Mutterlauge erhitzt, so tritt nur geringe Schwefelabscheidung auf; erhitzt man sie mit Baryumcarbonat oder verdünnten Alkalien, so lässt sich in der Lösung viel Schwefligsäure finden.

Um einen Anhaltspunkt für diese Ansicht zu finden, bestimmte ich die Menge der schwefligen Säure, welche aus dem Filtrate abspaltbar ist. Ein allerdings schon einige Tage gestandenes, somit schwefelsäurehaltiges Filtrat von der Oxydation von 6·4 *g* Thioharnstoff, wobei 123% Disulfidnitrat erhalten worden waren, wurde mit Baryumcarbonat gekocht, der Niederschlag, der viel Sulfit enthielt, der Titration mit Jodlösung unterworfen.

Es wurden darin 0·396 *g* Schwefel als SO_2 gefunden, während das Filtrat in Summa 0·85 *g* Schwefel enthalten konnte. Trotz des längeren Stehens, wobei stets reichliche Schwefelsäurebildung auftritt, und der Verluste an Baryumsulfit, in Folge der Löslichkeit desselben in den grossen Mengen Wasser, die zur Entfernung des Baryumnitrats aus dem Niederschlage aufgewendet werden müssen, konnten somit noch gegen 50% der vorhandenen Schwefelmenge in der Form des Schwefeldioxyds nachgewiesen werden. Diese entstammt höchstwahrscheinlich einer Sulfosäure obiger Zusammensetzung, die schon beim Erhitzen mit schwachen Basen in wässeriger Lösung eine Zersetzung erfahren wird, wie sie aromatische Sulfosäuren erst beim Schmelzen mit Alkalien erleiden.

Eine Gewinnung dieser Sulfosäure aus der Lösung scheiterte bisher an der leichten Zersetzbarkeit derselben und der Schwierigkeit der Entfernung der verschiedenen anorganischen Salze.

3. Oxydation mit Kaliumchlorat.

Die Menge des Oxydationsmittels war so gewählt, dass auf 1 Mol. Thioharnstoff 3 Atome Sauerstoff (zur eventuellen Bildung einer Sulfosäure) kamen. 2·19 *g* Thioharnstoff wurde in 50 cm^3 Wasser gelöst, viel Salzsäure zugegeben und zu dieser kalten Lösung eine kalt gesättigte Lösung von 3·48 *g* Kaliumchlorat (berechnet 3·53) hinzugefügt. Es trat keinerlei Gas- oder Wärmeentwicklung auf, ebensowenig Schwefelabscheidung. Nach vierstündigem Stehen in der Kälte war noch viel unzersetztes Kaliumchlorat vorhanden. Schwefelsäure war in der Lösung erst nach dem Erhitzen nachzuweisen. Die Reaction ging jedoch nicht in dem gewünschten Sinne vor sich. In der Kälte verlauft sie zu langsam, eine Temperaturerhöhung bewirkt das Auftreten tiefer gehender Zersetzungen.

Die durch Oxydation in der Kälte erhaltene Lösung gab auf Zusatz von Kaliumnitrat eine Abscheidung der Krystalle des Disulfidnitrats. Es spielt sich somit auch hier der Vorgang in dem gleichen Sinne wie in den zwei früheren Fällen ab.

Zu einer näheren Verfolgung lud dieses Oxydationsmittel nicht ein.

4. Oxydation mit salpetriger Säure.

1·1086 *g* Thioharnstoff waren in 100 cm^3 der Lösung enthalten. Zur Oxydation diente eine Natriumnitritlösung, welche 0·10398-normal war. Unter der Voraussetzung, dass die salpetrige Säure oxydirt, indem sie selbst zu Stickoxyd wird, und der Annahme, dass 1 Mol. Thioharnstoff 0·5 Atome Sauerstoff benöthigt, entspricht 1 cm^3 der Nitritlösung 7·9025 *mg* Thioharnstoff, somit 10 cm^3 der Thioharnstofflösung 14·03 cm^3 Nitritlösung.

10 cm^3 der Thioharnstofflösung wurden mit Salpetersäure angesäuert, mit der Nitritlösung titrirt und der Endpunkt der Reaction durch Tüpfeln auf Jodkaliumstärkekleisterpapier ermittelt; er ist schwer zu erkennen. Die Flüssigkeit färbt sich braungelb (nach dem 5. Cubikcentimeter am tiefsten), es entwickeln sich Gasblasen; nach und nach verblasst die Färbung. Verbraucht wurden: 8·1—8·2—8·6 cm^3 Nitritlösung. Die titrirte

Lösung enthielt keine Schwefelsäure und kein Rhodan[1]; nach einiger Zeit setzte sie Disulfidnitrat in schönen Kryställchen ab.

Aus dem Verhältnisse $\frac{8\cdot10}{14\cdot03}$ ergibt sich, dass 1 Mol. Thioharnstoff nur 0·288 Atome Sauerstoff verbrauchte.

Ein gleicher Versuch mit einer Baryumnitritlösung unter Anwendung von Salpetersäure, beziehungsweise Schwefelsäure, lieferte ein ähnliches Ergebniss. Statt 18·09 *cm*³ (für $^1/_2$ Atom Sauerstoff) wurden: 10·2—10·25—10·40 *cm*³ der Nitritlösung benöthigt; es kommen somit hier auf 1 Mol. Thioharnstoff 0·283 Atom O. Die Oxydation führt also auch hier zur Bildung des Disulfidnitrats; die Ausbeute ist weniger günstig als bei der Chamäleonmethode, indem nur etwa 50% des Thioharnstoffes der Disulfidbildung unterliegen.

5. Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung.

a) 1·9 *g* Thioharnstoff wurden in 25 *cm*³ Wasser gelöst, 20 *cm*³ Salpetersäure (sp. Gew. 1·22) und 50 *cm*³ Wasserstoffsuperoxyd (1·023 V.% H_2O_2; Theorie 39·7 *cm*³) zugegeben. Unter Erwärmung der Flüssigkeit schieden sich die feinen weissen, primatischen Krystalle des Disulfidnitrats aus, welche nach dem Waschen, Abpressen und Trocknen 2·95 *g* wogen, d. i. 155% des Thioharnstoffes oder 84·3% der Theorie. Das Filtrat enthielt noch viel Wasserstoffsuperoxyd.

b) Ferner führte ich auch einen Oxydationsversuch bei Gegenwart von Weinsäure aus, deren Menge zur Bildung eines Tartrats hinreichend war. Es schieden sich, selbst nach Zusatz von Alkohol, keinerlei Krystalle ab; nach einiger Zeit erfolgte jedoch Zersetzung unter Ausfällung von Schwefel.

c) 3 *g* Thioharnstoff in Gegenwart von 2·55 *g* Oxalsäure (0·83 *g* pro 1 *g* Thioharnstoff sind zur Bildung des neutralen Oxalats nöthig) in 50 *cm*³ Wasser gelöst, gaben auf Zusatz von 27·5 *cm*³ Wasserstoffsuperoxydlösung (mit einem Gehalte

[1] Vergl. Claus, Ann. d. Chem., **179**, 133.

von 2·47 V.% H_2O_2) eine klare Lösung, die nach einigem Stehen Schwefel in Häuten und lange weisse Nadeln eines Zersetzungsproductes des Disulfidoxalats, auf welches ich noch zurückkommen werde, abschied. Durch einen grossen Überschuss von Alkohol lässt sich aus der unzersetzten klaren Lösung nichts ausfällen.

d) Die Analyse des Zersetzungsproductes lehrte, dass in ihm ein Bioxalat vorlag, wesshalb die Oxydation weiterhin bei Gegenwart von soviel Oxalsäure vorgenommen wurde, als zur Bildung eines saueren Oxalats nöthig war.

10 *g* Thioharnstoff werden mit 16·6 *g* Oxalsäure gemischt und mit 80 cm^3 Wasser übergossen; nachdem Sättigung der Lösung eingetreten ist, wobei noch ein Theil der Säure ungelöst bleibt, werden unter Wasserkühlung 130 cm^3 Wasserstoffsuperoxyd (von 1·7 V.% H_2O_2) zugesetzt. Während des Zufliessens des Superoxyds tritt völlige Lösung der Oxalsäure ein und nach $^1/_4$ Stunde beginnt die Ausscheidung von kleinen Büscheln nadelförmiger Krystalle und Krystallaggregaten in den Formen des Kugelbaryts.

Nach 1 Stunde ist diese beendet. Die Krystalle werden abgesaugt. Erst nach etwa 10 Stunden begann sich das bis dahin klare Filtrat zu trüben und Schwefel sowie die schon oben erwähnten langen weissen Nadeln des Zersetzungsproductes abzusetzen (Vers. 1).

Bei Anwendung von Wasserkühlung waren in dem Reactionsproducte vorherrschend die nadelförmigen Krystalle vertreten. Bei einem zweiten Versuche mit einer grösseren Menge von Thioharnstoff, wobei Eiskühlung benutzt wurde, traten wieder vornehmlich die kugeligen Aggregate auf.

Bei diesem zweiten Versuche erhielt ich aus 16·35 *g* Thioharnstoff und 27·2 *g* Oxalsäure 30·0 *g* des Krystallgemenges, also 184% des Thioharnstoffes.

Die Krystalle sind in Wasser schwer löslich, die nadelförmigen weit leichter als wie die kugeligen. Ihre wässerige Lösung bleibt bei Zimmertemperatur ziemlich lange klar. Sie lässt sich (in etwa $^1/_2$ Stunde) ansteigend erwärmen und erst bei 60—65° findet Schwefelabscheidung ohne jegliche Gasentwicklung statt.

Eine bei circa 40—50° bereitete gesättigte Lösung gibt beim Erkalten, selbst nach dem Einstellen in Eis, keine Krystalle. Nach 48 Stunden war Zersetzung eingetreten. Zusatz von Alkali, Ammoniak oder Natriumacetat bewirken schon nach wenigen Augenblicken Ausfällung von dichten Schwefelmassen. In trockenem Zustande ist die Substanz sehr beständig. Von dem Producte der ersten Darstellung wurde eine Analyse vorgenommen.

0·9707 *g* lufttrockene Substanz verbrauchten bei der Titration mit verdünnter Natronlauge (0·1396-normal) unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator 66·9 cm^3, entsprechend 53·15% Oxalsäure. Der während der Titration ausgeschiedene Schwefel, als auch der in der Lösung noch befindliche wurden durch überschüssiges Bromwasser oxydirt; ich erhielt 1·0765 *g* $BaSO_4$, entsprechend 18.72% S.

Wäre die Substanz einheitlich, so würden diese Zahlen jenen, die ein Körper: $[C(NH)NH_2]_2S_2 . 2C_2H_2O_4 . {}^1/_2H_2O$ verlangt, nämlich

53·10% Oxalsäure und 18·85% S,

am nächsten kommen.

Das Verhältniss von 1 Mol. Oxalsäure: 1 Atom S fordert 1 : 0·355, während 1 : 0·352 gefunden wurden.

Das Product der zweiten Darstellung lieferte nach dem Trocknen im Vacumm folgende Zahlen:

I. 0·6982 *g* verbrauchten 55·0 cm^3 Natronlauge und gaben 0·8818 $BaSO_4$.

II. 0·5533 *g* verbrauchten 43·5 cm^3 Natronlauge und gaben 0·7000 $BaSO_4$.

III. 0·6149 *g* verbrauchten 48·1 cm^3 Natronlauge.

IV. 0·3379 *g* gaben 0·2446 *g* CO_2 und 0·1285 *g* H_2O, entsprechend 19·74% C, beziehungsweise 4·23% H.

	Gefunden			Berechnet für $C_2N_4H_6S_2 . 2C_2H_2O_4 . 2H_2O$
	I.	II.	III.	
$\overline{O}$ ...	49·49	49·36	49·14	49·18%
S ...	17·36	17·39	—	17·49

Verhältniss $\overline{O} : S = 1 : 0·351$

1 : 0·352.

Nachdem ein Umkrystallisiren der Substanz nicht möglich war, so versuchte ich die Trennung der zwei Krystallarten durch die Behandlung mit Wasser, das, wie angegeben, die Nadeln bedeutend leichter löst.

Ich behandelte 1·4872 *g* Substanz von der ersten Darstellung mit soviel kaltem Wasser, bis die nadelförmigen Krystalle im Lösungsrückstande nicht mehr wahrzunehmen waren. Dazu waren 36·41 *g* Wasser nöthig. Die Lösung goss ich durch ein trockenes Filter und verwendete 34·15 *g* derselben zur Analyse. Der ungelöste Antheil, aus den kugeligen Aggregaten bestehend, wog 0·5633. Die wenigen im Lösungskölbchen zurückgebliebenen Krystallflitterchen wurden mit Natronlauge titrirt und ihr Gewicht aus der verbrauchten Lauge (1·1 cm^3) ermittelt und ebenso wie das Gewicht 0·5633 vom ursprünglichen abgezogen.

Die Lösung, welche, wie eine Rechnung lehrt, 0·9094 *g* Substanz enthielt, verbrauchte 75·1 cm^3 Natronlauge und gab 1·1635 *g* $BaSO_4$.

	Gefunden	Berechnet für $(C(NH)NH_2)_2S_2.C_2H_2O_4$
$\overline{O}$	56·76%	54·55%
S	19·22	19·39
Verhältniss $\overline{O}:S =$	1:0·338	1:0·355.

Der rückständige Antheil, 0·5633 *g*, verbrauchte 42·7 cm^3 Natronlauge und gab 0·7288 *g* $BaSO_4$.

Gefunden: 47·62% $\overline{O}$ und 17·8% S

Verhältniss $\overline{O}:S = 1:0·374$.

Das Wasser hat also ausser der lösenden noch einer zersetzende Wirkung ausgeübt, indem es dem ungelöst gebliebenen Antheile der Krystalle einen Theil ihrer Oxalsäure entzog.

Aus den Analysenergebnissen lässt sich wohl nur der Schluss ziehen, dass die leichter löslichen nadelförmigen Krystalle, wenn nicht das wasserfreie Disulfidoxalat, so doch eine bei weitem wasserärmere Verbindung darstellen, als es die kugeligen sind.

Da somit eine Trennung nicht möglich war, so versuchte ich schliesslich durch Trocknung die wasserfreie Verbindung zu

erhalten. Zur Ermittlung der Trockentemperatur erhitzte ich $0\cdot4920\,g$ der lufttrockenen Substanz von der zweiten Darstellung bei verschiedenen Temperaturen im Luftbade bis zur Gewichtsconstanz; nach je 1 Stunde wurde gewogen.

Nach 3stündigem Trocknen bei 45° waren $0\cdot0463\,g$ H_2O weggegangen, also $9\cdot4\%$,

darauf nach 2stündigem Trocknen bei 56° ..... —
" " 1- " " " 65 ..... $0\cdot0004\,g$
" " 4- " " " 75 ..... $0\cdot0009$
" " 2- " " " 87 ..... —

Der Gesammtverlust betrug $9\cdot67\%$ H_2O.

Eine höhere Temperatur als 87° hält die Substanz nicht mehr aus; nach ½stündigem Erhitzen auf 97° war sie in eine gelbe, halbgeschmolzene Masse verwandelt.

Für eine exacte Wasserbestimmung wurde die vacuumtrockene Substanz bei 55° bis zu constantem Gewichte getrocknet.

$3\cdot1294\,g$ verloren $0\cdot2949\,g$ oder $9\cdot42\%$ Wasser.
$2\cdot9787$ " $0\cdot2804$ " $9\cdot41$ "

Rechnet man die, für die nur im Vacuum getrocknete Substanz (zweite Darstellung) erhaltenen, oben gegebenen Zahlen auf Grund des gefundenen Wassergehaltes auf wasserfreie Substanz um, so erhält man:

	Gefunden			Berechnet für $[C(NH)NH_2]_2S_2.2C_2H_2O_4$
	I.	II.	III.	
$\bar{O}$	54·63	54·53	54·25	54·55
S	19·17	19·20	—	19·39
C	—	21·79	—	21·8
H	—	3·50	—	3·0

Zur weiteren Bestätigung der Formel analysirte ich auch noch die bei 55° getrocknete Substanz, und zwar führte ich wieder die Oxalsäure- und Schwefelbestimmung aus, weil diese die Entscheidung am sichersten gewähren.

I. $0\cdot5772\,g$ verbrauchten $49\cdot9\,cm^3$ Natronlauge von angegebener Concentration.

$0\cdot5342\,g$ gaben bei der Oxydation mit Salpetersäure $0\cdot7616$ $BaSO_4$.

II. 0·5310 *g* verbrauchten 45·8 *cm*³ Natronlauge.
0·4588 *g* gaben 0·6569 *g* $BaSO_4$.

	Gefunden		Berechnet für Disulfidbioxalat
	I.	II.	
$\overline{O}$	54·44	54·19	54·55
S	19·58	19·66	19·39.

Aus diesen analytischen Resultaten, zusammengenommen mit dem chemischen Verhalten dieses Körpers, kann man mit Sicherheit den Schluss ziehen, dass er ein saueres Oxalat des Carboamidoimidodisulfids

```
NH2      NH2
|        |
C—S—S—C
||       ||
NH       NH
```

ist, dessen Nitrat oben beschrieben wurden.

Versuche, die freie Base darzustellen, sind, wie aus den oben gemachten Angaben ersichtlich, missglückt. Dies beeinträchtigt jedoch nicht die Beweiskraft für die Constitution des Thioharnstoffes. Nachdem es mir auf fünf verschiedenen Wegen gelungen ist, durch Oxydation des Thioharnstoffes in sauerer Lösung Salze eines Disulfids zu erhalten, so glaube ich zur Annahme berechtigt zu sein, dass sich Thioharnstoff in sauerer Lösung oxydirenden Einflüssen gegenüber wie ein Mercaptan

```
NH2
|
C—SH
||
NH
```

verhält.

Es lässt sich zeigen, dass auch alle anderen, bisher bekannten Reactionen, sofern sie sich in sauerer Lösung vollziehen, entweder nur oder bedeutend einfacher unter Annahme dieser Formel interpretirt werden können.

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass zwei diesem Disulfide nahestehende Körper schon seit längerer Zeit bekannt

sind. Der eine ist das von Hlasiwetz und Kachler[1] studirte Thiuramdisulfid

$$\begin{array}{cccc} NH_2 & & & NH_2 \\ | & & & | \\ C & -S- & S- & C \\ \| & & & \| \\ S & & & S \end{array},$$

dessen von Debus beobachtete Bildung aus dithiocarbaminsauerem Ammoniak durch Brom oder Jod, wie die des zweiten Körpers, des Disulfids der Xanthogensäure oder Äthyldioxysulfocarbonat

$$\begin{array}{cccc} OC_2H_5 & & & OC_2H_5 \\ | & & & | \\ C & -S- & S- & C \\ \| & & & \| \\ S & & & S \end{array}$$

aus xanthogensauerem Kalium und Jod (Desains) an die von mir angegebene Methode der Darstellung des Disulfids erinnert.

---

[1] Ann. d. Chem., 166, 137.

Über eine neue quantitative Methode zur Bestimmung der freien Salzsäure des Magensaftes

von

Dr. **Adolf Jolles.**

Aus dem chemisch-mikroskopischen Laboratorium von Dr. M. und Dr. Ad. Jolles in Wien.

Bei der Bedeutung, welche die Bestimmung der freien Salzsäure im Magensafte dadurch erlangt hat, dass in ihrer Abwesenheit, gleichwie in ihrer vermehrten Abscheidung ein wichtiges diagnostisches Kennzeichen erkannt worden ist, ist es erklärlich, dass zahlreiche Methoden zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der freien Salzsäure des Magensaftes in Vorschlag gebracht worden sind.

Nachdem ich häufig in die Lage komme, die ärztlicherseits gestellte Frage zu beantworten, ob die saure Reaction des Magensaftes von Salzsäure oder organischer Säure herrühre und eventuell, wie gross die vorhandene Salzsäuremenge sei, habe ich es mir zur Aufgabe gestellt, die bisher empfohlenen Methoden auf ihre Empfindlichkeit und Brauchbarkeit zu prüfen. Ich behalte mir vor, die Resultate dieser meiner Untersuchungen an anderer Stelle bekannt zu geben und erlaube mir zu bemerken, dass, während wir zum Nachweise der freien Salzsäure im Magensafte im Methylviolett, Congoroth, Brillantgrün, Tropaeolin, Phloroglucin und Vanillin immerhin brauchbare Reagentien haben, uns die zur quantitativen Bestimmung der freien Salzsäure empfohlenen Methoden wenig befriedigen.

Von den Letzteren kommt nur die Methode von A. Cahn und F. v. Mering,[1] sowie die von F. Sjöquist[2] in Betracht.

---

[1] v. Mering und v. Cahn, Deutsches Archiv für klin. Medicin. 39, 233, 1886.

[2] Sjöquist, Zeitschr. f. physiolog. Chemie, Bd. I, 1889.

Die Cahn-Mering'sche Methode, welche auf die Neutralisation des Magenfiltrates mit Cinchonin und Bestimmung der Salzsäure im Abdampfrückstande des Chloroforms, das mit dem Prüfungsobjecte bis zur Erschöpfung geschüttelt worden ist, beruht, zeigt aber, wie ich in Übereinstimmung mit v. Pfungen,[1] Klemperer,[2] van der Velden[3] gefunden habe, nicht bloss freie Salzsäure, sondern auch an organische Substanzen gebundene an. Dieselben Nachtheile hat aber auch die neuerdings empfohlene Methode von F. Sjöquist, die auf dem Principe beruht, dass durch Zusatz von kohlensaurem Baryt die im Magensafte enthaltenen Säuren in ihre Barytsalze übergeführt werden, wobei bei der nachfolgenden Veraschung das aus der Salzsäure gebildete Chlorbaryum unverändert bleibt.

Nachdem nun für klinische Zwecke nur die wirklich freie, d. h. nicht von Eiweisskörpern und Albumen gebundene Salzsäure, welche allein die Verdauungstüchtigkeit eines Magensaftes beweist, von Wichtigkeit ist, so resultirt, dass zu deren Bestimmung bisher keine Methode existirt.

Ich erlaube mir nun eine im Vereine mit meinem Assistenten, Herrn F. Wallenstein, ausgearbeitete neue Methode bekanntzugeben, welche bei einfacher Ausführung die Menge der im Magensafte enthaltenen freien Salzsäure mit genügender Schärfe anzeigt. Diese Methode beruht auf der Anwendung des Eosins. Das Eosin gehört in die Gruppe der Phtaleïne, welche Abkömmlinge des Triphenylmethans sind und wird dargestellt durch Einwirkung von Brom oder Bromwasser auf in Eisessig gelöstes Fluoresceïn; es scheidet sich dabei als rothe krystallinische Masse ab.

Das Eosin kommt im Handel als krystallinisches, im Wasser leicht lösliches Natron- oder Kalisalz vor und hat mit den Phtaleïnen die Eigenschaft gemein, dass es in neutralen und besonders in alkalischen Substanzen fluorescirt.

In sauren Lösungen existirt diese Fluorescenz nicht; während aber organische Säuren in verhältnissmässig sehr grossen Mengen zugefügt werden müssen, um diese Fluorescenz aufzuheben,

---

[1] Wiener klinische Wochenschrift. 1889.

[2] Zeitschrift für klin. Medicin. 14, 147—169.

[3] Deutsches Archiv für klin. Medicin, Bd. XXVI, S. 186 ff

haben bereits sehr geringe Mengen freier Salzsäure dieselbe Wirkung.

Dieses differente Verhalten zeigt sich noch bedeutend schärfer bei spectroskopischer Beobachtung.

Eine neutrale Eosinlösung zeigt im Spectrum zwei schwarze Streifen im blaugrünen Theil des Spectrums, welche in alkalischer Lösung an Intensität zunehmen.

Enthält nun die Eosinlösung wenige Milligramme freier Salzsäure, dann gelangen die Streifen zum Verschwinden, während mehrere Gramme freier Milchsäure, Buttersäure, Essigsäure, Ameisensäure noch nicht im Stande sind, diese Wirkung hervorzurufen. Auf Grund dieser Thatsachen lässt sich das Eosin mit grossem Vortheile zur Titration der freien Salzsäure bei Gegenwart organischer Säuren verwenden, was namentlich für die Bestimmung der freien Salzsäure im Magensafte von Werth ist. Das Princip der Methode beruht darauf, dass Magensaft unter Verwendung von Eosin als Indicator mit Natronlauge titrirt wird, wobei der Endpunkt der Reaction spectroskopisch erkannt wird.

Wir gehen, wie folgt, vor:

Die Indicatorlösung wird durch Auflösen von 1 *cg* Eosin in 100 cm^3 Wasser hergestellt und 1 cm^3 dieser Indicatorflüssigkeit zu 100 cm^3 der zu titrirenden Flüssigkeit hinzugefügt. Die Titration wird in Gefässen mit planparallelen Wänden durchgeführt. Titrirt wird mit Kali- oder Natronlauge. Den Gehalt der zu titrirenden Flüssigkeit an Salzsäure in Milligrammen finden wir nach folgender Formel:

$$x = n \cdot a + c,$$

wobei darin bedeutet:

n die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter titrirter Lauge

a die Milligramme Salzsäure, welche von 1 cm^3 Lauge neutralisirt werden und

c eine Constante, welche von der Dicke der Flüssigkeitsschichte und Concentration der Eosinablösung abhängig ist.

Diese Constante, deren Bestimmung sich aus der Darstellung unseres Untersuchungsganges von selbst ergeben wird, kann in jedem Laboratorium durch einen einmaligen Versuch ein für alle Mal festgestellt werden.

Vor allem Anderen titrirten wir nun $^1/_{10}$ *mg* Eosin in 100 *cm*³ Wasser mit Salzsäure, um den spectroskopischen Neutralitätspunkt zu bestimmen, d. h. jenen Titrationsmoment, bei welchem die Streifen spectroskopisch eben erscheinen oder verschwinden.

Dieser Versuch, welcher keine Titration im chemischen, sondern im optischen Sinne darstellt, ergab, dass, sofern die Schichte, durch welche man sah, 4 *cm* dick war, die Streifen nach Zusatz von 20 *mg* Salzsäure verschwanden.

Dieser Punkt musste als Ausgangspunkt für unsere Salzsäureberechnung gelten.

Gemäss unseren Versuchen blieb für ein und dasselbe Gefäss, sowie für ein und dieselbe Concentration der Indicatorlösung der Salzsäurezusatz, welcher zum Verschwinden der Streifen nothwendig war, derselbe, und war unabhängig von der Intensität der Lichtquelle.

Wurde der Eosingehalt der Lösung oder die Dicke der Schichte vergrössert, so wuchs die zur Erreichung des spectroskopischen Neutralitätspunktes nothwendige Salzsäuremenge.

Daraus ergab sich die Nothwendigkeit, stets mit gleicher Indicatorconcentration und stets mit gleichgeformten Gefässen zu arbeiten.

Fügt man zu $^1/_{10}$ *mg* Eosin in 100 *cm*³ Wasser 5 *g* Milchsäure, oder 5 *g* Essigsäure, oder 5 *g* Buttersäure hinzu, so erscheinen die Streifen im Spectrum kaum abgeschwächt.

Fügt man jedoch 20 *mg* Salzsäure hinzu, dann verschwinden die schwarzen Eosinstreifen vollständig.

Hiermit ist der Beweis erbracht, dass auch bei Gegenwart von mehreren Grammen organischer Säuren ganz geringe Mengen freier Salzsäure sich constatiren lassen.

Unter der Annahme, dass bei allmäliger Neutralisation von Säuregemischen, die Salzsäure zuerst und ausschliesslich neutralisirt werde, musste man die freie Salzsäure mit Natronlauge titriren können, natürlich nur bis zu jenem Punkte, bei welchem durch die Natronlauge das Wiedererscheinen der Absorptionsstreifen bewirkt wird.

Bei Einhaltung der von uns angeführten Bedingungen tritt, wie aus unseren früheren Versuchen hervorgeht, dieser Punkt in

einem Augenblicke ein, wo sich in der Lösung noch 20 *mg* freier Salzsäure befinden.

Bei Ausführung von Salzsäurebestimmungen war es demnach nöthig, zu jener Salzsäuremenge, welche aus dem Verbrauche der Natronlauge berechnet wurde, noch jene Salzsäuremenge hinzuzuaddiren, welche bei dem optischen Neutralisationspunkt sich noch im freien Zustande befindet, im vorliegenden Falle also 20 *mg*. Diese Anzahl von Milligrammen Salzsäure, welche hinzuaddirt werden müssen, bilden unsere Constante c und sind, wie schon erwähnt, leicht dadurch zu bestimmen, dass man 100 cm^3 Wasser mit einer abgemessenen Menge der Indicatorlösung versetzt und dann mittelst Salzsäure bis zum optischen Neutralitätspunkt titrirt.

Obige Methode haben wir nun zunächst für die specielle Bestimmung der freien Salzsäure im Magensafte ausgearbeitet, und demgemäss wurden nur solche Salzsäuremengen titrirt, wie sie überhaupt in Magensäften vorkommen können, also Mengen von 0 bis 0·5%. Des Weiteren wurde vorläufig nur der Einfluss aller jener Substanzen auf die Methode festgestellt, welche in Magensäften vorkommen können; hieher gehören: Chloride, Phosphate, Albumin, Pepton, Pepsin, ferner von Säuren: Milchsäure, Buttersäure, Essigsäure und Ameisensäure.

Die Resultate sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt:

Bestimmung der Constante.

Versuch I.

a) 100 cm^3 destillirtes Wasser wurden mit Normalsalzsäure bis zum optischen Neutralisationspunkte titrirt; verbraucht 20 *mg* Salzsäure.

b) 100 cm^3 destillirtes Wasser wurden mit Normalsalzsäure bis zum optischen Neutralisationspunkte titrirt; verbraucht 20 *mg* Salzsäure.

Titration von Salzsäure in wässerigen Lösungen.

Versuch II.

a) 100 cm^3 Wasser enthielten 100 *mg* Salzsäure; gefunden 104 *mg*.

b) 100 cm^3 Wasser enthielten 200 *mg* Salzsäure; gefunden 205 *mg*.

c) 100 cm^3 Wasser enthielten 300 *mg* Salzsäure; gefunden 294 *mg*.

d) 100 cm^3 Wasser enthielten 400 *mg* Salzsäure; gefunden 406 *mg*.

e) 100 cm^3 Wasser enthielten 500 *mg* Salzsäure; gefunden 508 *mg*.

Salzsäuretitration bei Gegenwart geringer Mengen organischer Säuren.

Versuch III.

a) 100 cm^3 Wasser enthielten 60 *mg* Essigsäure + 60 *mg* Buttersäure + 60 *mg* Milchsäure + 100 *mg* Salzsäure; gefunden 93 *mg* Salzsäure.

b) 100 cm^3 Wasser enthielten 60 *mg* Essigsäure + 60 *mg* Buttersäure + 60 *mg* Milchsäure + 200 *mg* Salzsäure; gefunden 191 *mg* Salzsäure.

c) 100 cm^3 Wasser enthielten 60 *mg* Essigsäure + 60 *mg* Buttersäure + 60 *mg* Milchsäure + 300 *mg* Salzsäure; gefunden 297 *mg* Salzsäure.

d) 100 cm^3 Wasser enthielten 60 *mg* Essigsäure + 60 *mg* Buttersäure + 60 *mg* Milchsäure + 400 *mg* Salzsäure; gefunden 395 *mg* Salzsäure.

Salzsäuretitration bei Gegenwart grösserer Mengen organischer Säuren.

Versuch IV.

a) 100 cm^3 Wasser enthielten 600 *mg* Essigsäure + 600 *mg* Buttersäure + 600 *mg* Milchsäure + 100 *mg* Salzsäure; gefunden 104 *mg* Salzsäure.

b) 100 cm^3 Wasser enthielten 600 *mg* Essigsäure + 60 *mg* Buttersäure + 600 *my* Milchsäure + 200 *mg* Salzsäure; gefunden 196 *mg* Salzsäure.

c) 100 cm^3 Wasser enthielten 600 *mg* Essigsäure + 600 *mg* Buttersäure + 600 *mg* Milchsäure + 300 *mg* Salzsäure; gefunden 309 *mg* Salzsäure.

d) 100 cm^3 Wasser enthielten 600 *mg* Essigsäure + 600 *mg* Buttersäure + 600 *mg* Milchsäure + 400 *mg* Salzsäure; gefunden 398 *mg* Salzsäure.

e) 100 cm^3 Wasser enthielten 600 *mg* Essigsäure + 600 *mg* Buttersäure + 600 *mg* Milchsäure + 500 *mg* Salzsäure; gefunden 510 *mg* Salzsäure.

Salzsäuretitration bei Gegenwart von Pepton, Pepsin und Kochsalz in geringer Menge.

Versuch V.

a) 100 cm^3 Wasser enthielten 10 *mg* Pepsin + 10 *mg* Pepton + + 10 *mg* Kochsalz + 100 *mg* Salzsäure; gefunden 96 *mg* Salzsäure.

b) 100 cm^3 Wasser enthielten 10 *mg* Pepsin + 10 *mg* Pepton + + 10 *mg* Kochsalz + 200 *mg* Salzsäure; gefunden 198 *mg* Salzsäure.

c) 100 cm^3 Wasser enthielten 10 *mg* Pepsin + 10 *mg* Pepton + + 10 *mg* Kochsalz + 300 *mg* Salzsäure; gefunden 307 *mg* Salzsäure.

d) 100 cm^3 Wasser enthielten 10 *mg* Pepsin + 10 *mg* Pepton + + 10 *mg* Kochsalz + 400 *mg* Salzsäure; gefunden 289 *mg* Salzsäure.

e) 100 cm^3 Wasser enthielten 10 *mg* Pepsin + 10 *mg* Pepton + + 10 *mg* Kochsals + 500 *mg* Salzsäure; gefunden 512 *mg* Salzsäure.

Säuretitration bei Gegenwart von Pepton, Pepsin und Kochsalz in grösseren Mengen.

Versuch VI.

a) 100 cm^3 Wasser enthielten 300 *mg* Pepsin + 300 *mg* Pepton + + 2000 *mg* Kochsalz + 100 *mg* Salzsäure; gefunden 98 *mg* Salzsäure.

b) 100 cm^3 Wasser enthielten 300 *mg* Pepsin + 300 *mg* Pepton + + 2000 *mg* Kochsalz + 200 *mg* Salzsäure; gefunden 195 *mg* Salzsäure.

c) 100 cm^3 Wasser enthielten 300 *mg* Pepsin + 300 *mg* Pepton + + 2000 *mg* Kochsalz + 300 *mg* Salzsäure; gefunden 301 *mg* Salzsäure.

d) 100 cm^3 Wasser enthielten 300 *mg* Pepsin + 300 *mg* Pepton + 2000 *mg* Kochsalz + 400 *mg* Salzsäure; gefunden 404 *mg* Salzsäure.

e) 100 cm^3 Wasser enthielten 300 *mg* Pepsin + 300 *mg* Pepton + 2000 *mg* Kochsalz + 500 *mg* Salzsäure; gefunden 497 *mg* Salzsäure.

Combinirte Titrirungsversuche.

Versuch VII.

100 cm^3 der Lösung enthielten in Milligrammen:

	a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*	*g*	*h*	*i*	*k*	*l*
Pepton	300	300	30	30	300	30	15	10	100	20	10
Pepsin	300	300	30	30	300	30	15	10	100	20	10
Milchsäure	30	30	30	300	300	300	30	150	30	300	300
Essigsäure	30	30	30	300	300	300	30	150	30	300	300
Buttersäure	30	30	30	300	300	300	30	150	30	300	300
Chlornatrium	2000	2000	200	—	2000	2000	200	2000	200	—	2000
Freie Salzsäure	**100**	**500**	**300**	**17**	**50**	**75**	**200**	**300**	**40**	**100**	**400**
Freie Salzsäure gefunden	**104**	**496**	**298**	**21**	**55**	**76**	**194**	**303**	**87**	**97**	**407**

Salzsäuretitration in Eiweisslösungen.

100 cm^3 Wasser enthielten 35 *mg* Eiweiss + 421 *mg* Salzsäure; gefunden 420 *mg* Salzsäure.
100 „ „ „ 105 „ „ + 421 „ „ „ 427 „ „
100 „ „ „ 275 „ „ + 421 „ „ „ 426 „ „

Salzsäuretitration in nachfolgender complicirt zusammengesetzten Lösung.

In 100 cm^3 Wasser sind enthalten:

Pepton	300 *mg*
Pepsin	300 "
Eiweiss	300 "
Essigsäure	300 "
Buttersäure	300 "
Chlornatrium	300 "
Salzsäure	300 "

Die Lösung wurde zunächst mit 1 cm^3 der Eosinlösung versetzt und mit Normalnatronlauge titrirt. Es wurden verbraucht bis zum optischen Neutralitätspunkte 7·8 cm^3 Natronlauge, 1 cm^3 Natronlauge = 36·5 *mg* Salzsäure. Unsere Constante war für unsere Titrationsverhältnisse, wie bereits erwähnt, 20 *mg* Salzsäure, d. h. 20 *mg* Salzsäure waren nothwendig, um die Absorptionsstreifen unserer Eosinlösung auszulöschen.

Setzen wir diese Werthe in erwähnte Formel $x = n.a+c$ ein, dann beträgt $x = 7 \cdot 8 \times 36 \cdot 5 + 20 = 304$ *mg* Salzsäure.

Die thatsächlich zugefügte Salzsäuremenge betrug 300 *mg*, somit kann das Resultat als ein sehr befriedigendes bezeichnet werden.

Aus obiger Tabelle geht mit Sicherheit hervor, dass man die freie Salzsäure, selbst wenn die erwähnten begleitenden Substanzen in sehr grossen Mengen, wie sie sberhaupt in Magensäften gar nicht vorkommen, vorhanden sind, bis auf 10 *mg*, d. h. bis 0·01% genau bestimmen kann.

Erwägt man nun dass diese Menge den 20.—30. Theil der im normalen Magensaft vorkommenden Salzsäuremenge darstellt, so muss die von uns in Vorschlag gebrachte Methode in ihrer jetzigen Form zur quantitativen Bestimmung der freien Salzsäure im Magensafte als genügend genau bezeichnet werden. Denn ist der Magensaft wirklich normal, d. h. enthält er thatsächlich 0·2 bis 0·3% freier Salzsäure, so wird ein Fehler von $^1/_{100}$% für die Diagnose vollends gleichgiltig sein; eine so geringe Menge von 10 *mg* Salzsäure kommt überhaupt nur dann in Frage, wenn es

sich darum handelt, festzustellen, ob in dem zu untersuchenden Magensaft überhaupt Salzsäure, respective in sehr geringen Spuren vorhanden ist.

Für diesen Fall gibt es heute schon genügende Indicatoren, welche 1 *mg* Salzsäure und noch weniger mit genügender Schärfe anzeigen.

Übrigens wollen wir hier bemerken, dass wir in Kurzem eine einfache Methode zum Nachweis von Salzsäure Spuren und gleichzeitiger quantitativer Schätzung veröffentlichen werden.

Über Veratrin

von

Dr. **Sigmund Stransky.**

Vor mehreren Jahren begann ich, unterstützt durch den freundlichen Rath Dr. Weidel's, eine Arbeit über Veratrin, deren Beendigung mir damals leider nicht möglich war; die wenigen gewonnenen Resultate gedachte ich, da ich die Untersuchungen bei späterer Gelegenheit fortzusetzen beabsichtigte, erst nach Erhalt weiterer Daten zu veröffentlichen. Indess hat nun, wie dem Septemberhefte der Berliner Berichte[1] zu entnehmen ist, F. B. Ahrens die Erforschung des genannten Alkaloids, welche seit Bosetti's Studien[2] so ziemlich stagnirte, wieder aufgenommen, und da ich kaum so bald in die Lage kommen dürfte, in dieser Richtung weiter zu arbeiten, so will ich vorläufig als Beitrag zu den Untersuchungen über Veratrin die Beobachtungen mittheilen, welche ich bei meinen Versuchen zu machen Gelegenheit hatte.

Die Reindarstellung des von Merck-Darmstadt bezogenen Veratrins gelang nach der Methode von Schmidt und Köppen.[3] Über die Löslichkeitsverhältnisse notirte ich Folgendes: Das Alkaloid ist sehr leicht löslich in Xylol und Glycerin beim Erwärmen, in Anilin schon in der Kälte, ebenso in Schwefelkohlenstoff, Essigäther, zerfliesslich in Aceton, Chloroform, Amylalkohol; schwer löslich ist es in Petroläther bei anhaltendem Erwärmen, in der Kälte scheidet es sich wieder aus.

Nach Bosetti ist das käufliche Veratrin ein Gemenge des wasserunlöslichen, krystallisirbaren Veratrins und des wasser-

---

[1] XXIII, 13, S. 2700 ff.

[2] Halle 1882, oder Arch. f. Pharm. 1883, S. 81 ff.

[3] Annalen 185, S. 224 ff.

löslichen Veratridins, welches aus saurer Lösung durch Ammoniak gefällt wird; ersteres wird durch Alkalien in Cevidin und Angelicasäure gespalten, das zweite zerfällt in Veratroïn und Veratrumsäure. Ich erhielt durch Kochen des käuflichen Veratrins mit alkoholischer Lösung von Kalioxydhydrat das Basengemenge von Cevidin und Veratroïn und die beiden genannten Säuren; aus der Flüssigkeit, welche nach Abscheidung der Basen mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt wurde, krystallisirte zuerst die Veratrumsäure aus, welche ich aus siedendem Wasser umkrystallisirte; dieselbe wurde durch den Schmelzpunkt (179·5° C.) und durch eine Verbrennung identificirt.

0·2616 *g* Substanz gaben 0·5552 Kohlensäure und 0·1272 Wasser.

Gefunden	Berechnet für $C_9H_{10}O_4$
C....59·272%	C....59·341%
H.... 5·403	H.... 5·494

Die Mutterlauge wurde mit überhitztem Wasserdampf destillirt, mit Natriumcarbonat neutralisirt; Hierauf wurde zur Trockene eingedampft, mit wenig Wasser aufgenommen, filtrirt, mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 2) versetzt, worauf sich ein Öl abschied; dieses wurde destillirt, das Destillat mittelst Kalklösung neutralisirt, der Kalküberschuss durch Einleitung von Kohlensäure gefällt und abfiltrirt; die Lösung wurde dann eingedampft und der Krystallisation überlassen; eine Verbrennung und eine Kalkbestimmung bestätigen den Erhalt von angelicasaurem Kalk.

Gefunden	Berechnet für $Ca(C_5H_7O_2)_2$
Ca....17·09%	Ca.....16·80%

Das Basengemenge, welches ein hellgelbes Harz darstellt, lieferte bei der Verbrennung folgende Resultate:

0·2435 Substanz gaben 0·5665 Kohlensäure und 0·1915 Wasser.

Gefunden	Bosetti
C ....63·45%	C.....63·1%
H .... 8·73	H .... 8·5

Ich unterwarf die Basen einer Destillation mit in Wasser gelöstem Ätzkali, welchen Versuch ich in einer Silberretorte ausführte; es destillirte mit Wasser ein gelbes Öl über, welches einen intensiven Geruch nach Homologen des Pyridins besass; dieses wurde mit Salzsäure angesäuert (tiefviolette Färbung nach längerem Stehen: pyrrolroth?), zur Trockene eingedampft (Entwicklung von Chlorpyridindämpfen), mit heissem Wasser aufgenommen, die Flüssigkeit filtrirt; hierauf wurde Kalilauge zugesetzt, wobei der geschilderte Geruch wieder deutlich auftrat, dann mit überhitztem Wasserdampf abdestillirt; die gewonnene Base wurde in das Platindoppelsalz verwandelt, welches sich aus siedendem Wasser in sehr schönen rubinrothen Rhomboëdern umkrystallisiren liess; dasselbe wurde als Monomethylaminchloroplatinat bestimmt.

Gefunden	Berechnet
Pt....41·60%	Pt....41·56%
Cl....44·53	Cl....44·94

Folgend die Krystallmessung, welche Herr Ed. Palla auszuführen die Liebenswürdigkeit hatte, wofür ihm nachträglich mein Dank gebührt:

„Die hier auftretende Form ist die Combination der Basis mit einem Rhomboëder, das mit dem von Lüdeke (Groth's Zeitschr. f. Kr., IV. Bd., S. 325) beobachteten Rhomboëdern nicht identisch ist, sich aber auf dessen $(03\bar{3}1)$ zurückführen lässt.

Gemessen

$(03\bar{3}1)\ (0001) = 70°40'$

$(03\bar{3}1)\ (\bar{3}30\bar{1}) = 70°27'$

Lüdecke gibt l. c. $(0001)\ (02\bar{2}1) = 61°6'$, daraus folgt für $(0001)\ (03\bar{3}1) = 69°47'$.

Spaltbar nach der Basis, in Übereinstimmung mit Lüdecke.“

Des weiteren führte ich folgende Versuche aus: eine Destillation des Veratrins mit Zinkstaub; dieselbe gab als Product ein

braunes Öl mit intensiv aromatischem Geruch; es wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt; die ätherische Lösung wurde im Wasserstoffstrom getrocknet, dann abdestillirt; das resultirende gelblichbraune Öl zeigte Unlöslichkeit in Kalilauge und einen Geruch nach Veratrol, ohne dessen Reactionen aufzuweisen. Die Lösung, welche die an die Salzsäure gebundenen stickstoffhältigen Substanzen enthielt, wurde eingedampft und mit Kalilauge versetzt; hiebei entwickelte sich ein unverkennbarer Geruch nach Homologen des Pyridins.

Die Oxydation des Veratrins mit Kaliumpermanganat lieferte Spuren von Oxalsäure. Ein Acetilirungsversuch ergab eine in Äther unlösliche, in Alkohol lösliche, stark fluorescirende Schmiere, aus welcher sich kein einheitlicher Körper isoliren liess.

Die Behandlung des aus Veratrin nach Abspaltung der Angelica und Veratrumsäure erhaltenen Basengemenges mit Salzsäure oder mit Jodwasserstoff im zugeschmolzenen Rohre ergab kein positives Resultat.

XX. SITZUNG VOM 16. OCTOBER 1890.

Der Secretär legt vor das im Auftrage Sr. k. u. k. Hoheit des durchlauchtigsten Herrn Erzherzogs Ludwig Salvator, Ehrenmitgliedes der kaiserl. Akademie, von der Verlagshandlung F. A. Brockhaus in Leipzig übersendete Werk: Die Insel Menorca. I. Allgemeiner Theil. Sonderabdruck aus dem Werke: Die Balearen. In Wort und Schrift geschildert. 1890.

Ferner vom königlich italienischen Ministerium für öffentlichen Unterricht: Le opere di Galileo Galilei, Edizione nazionale sotto gli auspicii de Sua Maestà il Re d'Italia. Vol. I. Firenze 1890.

Von der Naturforschenden Gesellschaft in Danzig: Monographie der Baltischen Bernsteinbäume. Vergleichende Untersuchungen über die Vegetationsorgane und Blüthen, sowie über das Harz und die Krankheiten der baltischen Bernsteinbäume, von H. Conwentz. Mit 18 lithographischen Tafeln in Farbendruck. Danzig, 1890.

Das c. M. Herr Prof. H. Weidel übersendet eine Abhandlung: „Studien über stickstofffreie, aus den Pyridincarbonsäuren entstehende Säuren.“ (I. Mittheilung.)

Der Secretär legt zwei von Prof. E. Kobald an der k. k. Bergakademie in Leoben ausgeführte Arbeiten vor, u. zw.:

1. „Über eine allgemeine Form der Zustandsgleichung.“
2. „Über Mac-Cullagh's Differentialgleichungen in zweiaxigen Krystallen und deren Verallgemeinerung.“

Herr Dr. Alfred Nalepa, Professor an der k. k. Lehrerbildungsanstalt in Linz a. D., übersendet folgende vorläufige Mittheilung über „Neue Phytoptiden."

Der Secretär legt ein versiegeltes Schreiben zur Wahrung der Priorität von Herrn Alfred Ritter v. Dutczyński in Wien vor, mit der Inhaltsangabe: „Die wesentlichen Angaben über ein vom Einsender gefundenes Mittel, die *Phylloxera vastatrix*, *Peronospora* und andere Parasiten zu bekämpfen, welches gleichzeitig als Düngung gilt."

Das w. M. Herr Director E. Weiss berichtet über die Entdeckung eines Kometen am 28. Juli durch Herrn Coggia in Marseille, dessen Elemente und Ephemeriden von Dr. Friedrich Bidschof an der Wiener Sternwarte berechnet wurden.

Herr Dr. Fritz Langer in Wien überreicht eine Abhandlung, betitelt: „Beitrag zur normalen Anatomie des menschlichen Auges".

Selbständige Werke, oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Die Insel Menorca. I. Allgemeiner Theil. Sonderabdruck aus dem Werke: Die Balearen. In Wort und Schrift geschildert. Leipzig, 1890; gr. Folio.

Le opere di Galileo Galilei, Edizione nazionale sotto gli auspicii de Sua Maestà il Re d'Italia. Vol. I. Firenze, 1890; 4°.

Monographie der baltischen Bernsteinbäume. Vergleichende Untersuchungen über die Vegetationsorgane und Blüthen, sowie über das Harz und die Krankheiten der baltischen Bernsteinbäume, von H. Conwentz. Mit 18 lithographischen Tafeln in Farbendruck. Danzig, 1890; 4°.

Dr. C. Remigius und Dr. H. Fresenius, chemische Analyse der:

1. Soolquelle „Louise" im „Bad Oranienplatz", 1889; 8°.
2. Soolquelle „Paul I." 1889; 8°.
3. Soolquelle „Martha" in der Badeanstalt „Martha". 1890; 8°.
4. Soolquelle „Bonifacius" in der Soolquelle „Bonifacius". 1890; 8°.
5. Antonienquelle zu Warmbrunn in Schlesien, Wiesbaden 1890; 8°.

Über Elementaranalyse auf elektrothermischem Wege

von

Prof. Dr. **Johann Oser** in Wien.

(Mit 1 Tafel.)

(**Vorgelegt in der Sitzung am 9. October 1890.**)

Bei technischen Untersuchungen von Steinkohlen machte sich im hiesigen Laboratorium schon öfter der Mangel fühlbar, dass die Berechnung der Verbrennungswärme einer Kohle aus der Elementar-Zusammensetzung derselben nur unsichere Resultate liefert, andererseits aber die zur directen calorimetrischen Bestimmung derselben verwendeten Apparate, wie solche von Favre und Silbermann, Scheurer-Kestner, Fischer, Schwackhöfer etc. angegeben wurden, complicirt und nebstbei auch sehr kostspielig sind. Bei der Betrachtung dieser Apparate kann man sich ausserdem des Gefühls nicht erwehren, dass die mittels derselben durchgeführte Verbrennung eine mehr oder weniger unvollständige sein müsse.

Will man mit denselben halbwegs verlässliche Resultate erhalten, so ist es nothwendig die Verbrennungsgase aufzusammeln, zu messen und einen aliquoten Theil derselben, behufs Ermittlung der Menge der unverbrannten Gase wie Kohlenoxydgas etc. zu analysiren respective die bei dem Versuch unverbrannt gebliebene Kohlenmenge zu bestimmen, um sie dann mit der ihnen zukommenden Verbrennungswärme in Rechnung bringen zu können. Dieser Übelstand veranlasste offenbar auch Frankland[1] und später Stohmann[2], die Verbrennung mit gebundenem Sauerstoff, wie zum Beispiel chlorsaurem Kali vorzu-

[1] Jahresber. d. Chemie, 1866, S. 732. — Chem. News, XIV, 126

[2] Journ. prakt. Chemie, 19, 115.

nehmen, wobei natürlich die bei der Umsetzung des chlorsauren Kali auftretenden Wärmetönungen in Rechnung gebracht werden müssen. Zur Erreichung desselben Resultates, i. e. einer vollständigen Verbrennung und gleichzeitigen calorimetrischen Messung der hiebei entwickelten Wärmemengen ist noch der Weg denkbar, dass man die Verbrennung unter Wärmezufuhr in der Weise durchführt, dass man diese durch Messung bestimmen kann. Als Mittel hiezu schien mir die Umwandlung von Elektricität in Wärme geeignet. Die Lösung dieser Aufgabe zerfällt demnach in zwei Theile: 1. Durchführung der Elementaranalyse auf elektrothermischem Wege. 2. Calorimetrische Bestimmung der bei der Verbrennung entwickelten Gesammtwärme unter gleichzeitiger Messung der von Aussen mittelst Elektricität zugeführten Wärme und Bestimmung der Verbrennungswärme der Substanz aus der Differenz.

Es soll nun in den folgenden Zeilen zunächst der erste Theil, i. e. die Elementaranalyse auf elektrothermischem Wege behandelt werden. Das Princip derselben besteht darin, dass mittelst isolirter Leitungen, welche durch Platindraht verbunden sind, die zur Zersetzung und Verbrennung der Substanz nothwendige Wärme innerhalb der Verbrennungsröhre selbst entwickelt wird. Nachdem vorläufige Versuche gezeigt hatten, dass dieser Weg durchführbar ist, wurde nach wiederholt vorgenommenen Abänderungen eine Anwendung des Apparates gefunden, welche die Ausführung von Elementaranalysen mit demselben Grade der Genauigkeit wie bei den bis jetzt üblichen Methoden ermöglicht.

Die Verbrennung wird im Sauerstoffstrom in gewöhnlichen Röhren aus Kaliglas vorgenommen. Als Elektricitätsquelle fanden 8 Stück Accumulatoren Verwendung. Die Capacität derselben beträgt 130 Ampères Stunden, während der Entladung beträgt die elektromotorische Kraft einer Zelle 2 Volts. Der Strom tritt an der vorderen den Absorptionsapparaten zugewendeten Seite durch vier 3 *mm* dicke und $12^1/_2$ respective 14·7 *cm* lange Kupferstäbe in das Innere der 58 *cm* langen Glasröhre.

Diese Leitungen gehen gasdicht durch einen die Röhre abschliessenden Kautschukstöpsel, durch welchen auch die 5 *mm* dicke gläserne Entbindungsröhre hindurchgeführt ist. Die Kupfer-

stäbe sind innerhalb der Röhre mit vier 2·5 *mm* dicken Platinstäben verbunden, von denen das eine Paar die Länge von 7 *cm*, das andere von 24·5 *cm* besitzt.

Auf jedem der Kupfer- und Platinstäbe sind an deren einander zugekehrten Enden auf 0·8 *cm* Länge Schraubengänge aufgeschnitten; mittelst einer circa 2 *cm* langen kupfernen Röhre, von einem lichten Durchmesser von 3 *mm*, in welche im Innern ebensolche Schraubengänge eingeschnitten sind, wird die Verbindung von je einem Kupfer- und Platinstab hergestellt.

Jedes Paar der Platinstäbe ist mit einem 1 *mm* dicken Platindraht in leitender Verbindung. Diese wird dadurch hergestellt, dass die entsprechenden Enden der Platinstäbe durch Hämmern ausgeplättet und durch Quetschen mit einer Zange um die Platindrähte fest herumgelegt werden; der eine derselben, 40 *cm* lang, ist an seinen beiden Enden mit den 7 *cm* langen Paar der Platinstäbe in der Weise verbunden, dass dadurch eine 20 *cm* lange Schlinge gebildet wird; der zweite ebenfalls 40 *cm* lange Platindraht wird an seinen beiden Enden mit dem 24·5 *cm* langen Paar der Platinstäbe verbunden und hierauf unmittelbar nach der Verbindungsstelle über einer Glasröhre zu einer in sich selbst zurückkehrenden 7·5 *cm* langen Doppelspirale mit einem inneren Durchmesser von 13 *mm* aufgerollt.

Bei der angegebenen Länge der beiden Paare der Platinstäbe beginnt daher an der Stelle, bis zu welcher die Platinschlinge reicht, die Platindoppelspirale. Die letztere ist dazu bestimmt, das mit der zu verbrennenden Substanz beschickte Porzellanschiffchen aufzunehmen. Diese Anordnung ermöglicht, den Strom zu Beginn der Operation zuerst nur durch die Schlinge gehen zu lassen und dadurch, wie bei einer gewöhnlichen Verbrennung, nur den vorderen Theil der Röhre zu erhitzen, später dann mittelst Durchleiten eines zweiten Stromes durch die Spirale die Substanz selbst stärker zu erwärmen und die Verbrennung zu beschleunigen, respective zu vollenden. Um die vier nebeneinander laufenden Leitungen von einander sicher zu isoliren, besonders aber um das Gemisch von Sauerstoff und der Zersetzungsproducte der organischen Substanz zu zwingen, in nächster Nähe der glühenden Platinschlinge zu passiren, sind die Stromleitungen in einen 18·5 *cm* langen, 1·7 *cm* dicken Porzellan-

cylinder eingelagert, der vier durchlaufende Canäle besitzt; durch zwei derselben, 4 *mm* weit, gehen die beiden Platinstäbe, die am Ende des Porzellancylinders mit der Doppelspirale in Verbindung stehen. Der Raum zwischen den Platinstäben und den Canalwandungen ist mit mehlfein gepulvertem Kupferoxyd ausgefüllt; damit dasselbe bei verticaler Stellung der Röhre nicht herausfällt, sind die Enden dieser zwei Canäle mit platinirtem Asbest verlegt. — Durch die anderen zwei circa 3 *mm* weiten Canäle sind die Drähte der Platinschlinge hindurchgeführt, der Zwischenraum zwischen diesen und den Canalwandungen blieb bei den ersten Versuchen frei, wurde aber bei den späteren so mit mittelgrob gekörntem Kupferoxyd ausgefüllt, dass die Gase wie früher durch diese Canäle passiren konnten. — Der Porzellancylinder ist an seinen Enden mit feiner Glaswolle, welche früher mit mehlfein gepulvertem Kupferoxyd bestreut wurde, umwickelt; mit eben solchem Kupferoxyd ist auch der Zwischenraum zwischen dem Porzellancylinder und der Verbrennungsröhre ausgefüllt. Die Gase finden daher ihren Weg nur durch die zwei mit gekörntem Kupferoxyd gefüllten Canäle an der während der Verbrennung glühenden Platinschlinge vorüber, wodurch deren vollständige Verbrennung gesichert wird. — Hinter der Platinspirale, welche das Porzellanschiffchen aufzunehmen hat wird in das Verbrennungsrohr von rückwärts ein Porzellancylinder, der aber nur 8·2 *cm* lang ist, eingeschoben. Dieser rückwärtige Porzellancylinder hat sonst dieselben Dimensionen wie der vordere, besitzt aber nur drei Canäle; durch zwei derselben ist wieder eine Platinschlinge aus 1 *mm* dicken Platindraht, mit körnigem Kupferoxyd umgeben, geführt, durch den dritten 8 *mm* weiten Canal geht eine 4·5 *mm* starke Kupferröhre hindurch, durch welche der zur Verbrennung nothwendige Sauerstoff zugeführt wird.

Der Porzellancylinder selbst ist aus einem der Spirale zugewendeten Ende mit Glaswolle, welche in feinem Kupferoxyd gewälzt wurde, so umgeben, dass dieselbe dicht an die Verbrennungsröhre anschliesst. Dieser rückwärtige Porzellancylinder hat denselben Zweck, wie der bei gewöhnlichen Verbrennungen hinter dem Schiffchen eingeschobene Pfropf aus oxydirtem Kupferdraht-Gewebe.

Die rückwärtige Platinschlinge ist wie die vordere in der früher beschriebenen Weise zunächst an zwei kurze Platinstäbe und diese an zwei Kupferstäbe befestigt, welch letztere mit der Kupferröhre gasdicht durch den die Verbrennungsröhre rückwärts abschliessenden Kautschukstöpsel hindurchgehen. Damit an der Stelle des Eintrittes der Gase in die Canäle des vorderen Porzellancylinders ein entsprechender Überschuss von Sauerstoff gesichert werden könne, ist es nothwendig, das Sauerstoff zuführende Rohr bis zu diesem Punkte reichen zu lassen; da aber bei den beschränkten Dimensionen der Platinspirale eine Berührung der vor- und rücklaufenden Windungen mit dem Kupferrohr nur schwer zu vermeiden wäre, reicht dasselbe nur etwas über das Ende des rückwärtigen Porzellancylinders hinaus und ist von hier an über dasselbe ein Glasrohr geschoben, welches nach vorne zu dünner ist, um nebst dem Porzellanschiffchen innerhalb der Spirale Platz zu finden. Die Befestigung des Glasrohres an den Kupferrohr wird durch Umwickeln des letzteren mit Glaswolle bewirkt. Damit ferner Sauerstoff auch von rückwärts her durch die Canäle des hinteren Porzellancylinders streicht, ist in das Kupferrohr nahe an dem rückwärtigen Kautschukstöpsel eine kleine Öffnung eingebohrt, welche innerhalb des Verbrennungsrohres liegt. Um ein und dieselbe Verbrennungsröhre für möglichst viele Operationen benützen zu können, dürfen die Windungen der Platinspirale den Wänden der Verbrennungsröhre nicht anliegen; es ist daher über die ganze Länge der Spirale eine Röhre aus Kaliglas geschoben, welche sammt der Spirale in das Verbrennungsrohr eingeführt werden kann. — Um die innerhalb der Verbrennungsröhre laufenden Leitungen, so weit sich dieselben nicht innerhalb der Porzellancylinder befinden, stets isolirt zu halten, sind an dem vorderen Ende über zwei, an dem rückwärtigen ebenfalls über zwei derselben Glasröhren gezogen, welche von der inneren Seite der Kautschukstöpsel bis an die Cylinder reichen; dadurch wird es zugleich ermöglicht, die Cylinder sammt den Leitungen in die Verbrennungsröhre einzuschieben, ohne dass dabei die Platinschlingen über die der Spirale zugekehrten Enden der Porzellancylinder hervortreten. — Bei einer durchzuführenden Verbrennung wird aus dem Inneren der hocherhitzten Röhre durch

die gut leitenden Kupferstäbe so viel Wärme abgeleitet, dass dieselben auch ausserhalb der Stöpsel noch so heiss sind, dass man sie kaum mit den Fingern berühren kann. Es sind daher an dem vorderen Ende der Röhre um die vier Kupferstäbe mittelst kurzer Kautschukröhrchen ebensoviel etwas weitere Glasröhren befestigt, deren jedes nahe dem Ende seitlich zwei kurze angeschmolzene Glasröhrchen besitzt. Durch vier Kautschuckschläuche werden sechs dieser Ansatzstücke so miteinander verbunden, dass die Innenräume der vier Glasröhren miteinander in Communication gesetzt sind. Durch die zwei freigebliebenen Ansatzstücke lässt man mittelst Kautschukschläuchen Wasser zu-, respective abströmen, wodurch man die Kupferstäbe bis in den Kautschukstöpsel hinein so weit kühlen kann, dass dieser durchaus nicht leidet. An dem rückwärtigen Ende sind für das Kupferrohr und die zwei Kupferstäbe drei solcher Kühlröhren angebracht. Statt der Kautschukstöpsel wurde anfangs versucht, solche aus Asbestpappe anzuwenden. Die im Handel vorkommenden, welche durch Zusammenrollen eines Bandes von Asbestpappe hergestellt sind, schliessen jedoch sehr schlecht. Im Laboratorium aus Scheiben von Asbestpappe hergestellte Stöpsel gaben wohl beinahe vollständigen Schluss, hatten aber nebstbei fast gar keine Elasticität und wurden bei öfterer Verwendung durch die nie ganz zu vermeidenden Bewegungen der Kupferstäbe immer undichter; hoffentlich gelingt es, dennoch gut schliessende Stöpsel, welche auch hohe Temperaturen auszuhalten vermögen, herzustellen. Die Anordnung des Apparates ist aus der beiliegenden Zeichnung, in welcher jedoch der Deutlichkeit wegen die innerhalb der Verbrennungsröhre zur Isolirung der Leitungen angebrachten Glasröhren weggelassen sind, ersichtlich. Die Zusammenstellung des Apparates behufs Durchführung einer Verbrennung erfolgt in folgender Weise:

Es wird zunächst der Platindraht, welcher die vordere Schlinge zu bilden hat, an den entsprechenden Platinstab befestigt und hierauf das freie Ende des Drahtes durch einen der engeren Canäle des längeren Porcellancylinders hindurchgeführt, dann umgebogen, durch den zweiten engeren Canal zurückgeschoben und nun mit dem anderen entsprechenden Platinstabe verbunden. Die engeren Canäle werden nun an einem Ende mit

etwas gröberen Stücken von Kupferoxyd verkeilt, hierauf mit körnigem Kupferoxyd vollgefüllt und, um das Herausfallen zu hindern, auch am anderen Ende wie früher verkeilt.

Der Platindraht für die Spirale wird an seinen beiden Enden mit den zwei längeren Platinstäben verbunden und diese durch die zwei weiteren Canäle des Porcellancylinders hindurchgesteckt und der freie Raum zwischen den Stäben und den Canal-Wandungen mit feinem Kupferoxyd ausgefüllt, wobei zum Verschluss der beiden Enden der Canäle platinirter Asbest benützt wird; der Platindraht, der nun eine ausserhalb des Cylinders liegende Schlinge bildet, wird nun über ein Glasrohr von entsprechenden Dimensionen zu einer Doppelspirale aufgerollt und über diese das Schutzrohr aus Kaliglas geschoben. Es werden hierauf das Gasentbindungsrohr, sowie die vier vorderen Kupferstäbe durch die entsprechenden Bohrungen des Kautschukstöpsels durchgetrieben, dann über den nach aussen stehenden Enden der letzteren der Kühlapparat angebracht; mittelst der kupfernen Schraubenhülse werden nun die entsprechenden Kupfer- und Platinstäbe mit einander in Verbindung gesetzt. Der so armirte Porzellancylinder wird, nachdem derselbe vorher an seinem der Spirale zugekehrten Ende mit Glaswolle so umwickelt wurde, dass er sich in der Verbrennungsröhre ziemlich leicht verschieben lässt, in verticaler Stellung, in die letztere so weit eingeführt, dass nur mehr circa 4 *cm* aus derselben herausragen, der Zwischenraum zwischen Cylinder und Röhre bis auf 1 *cm* von oben mit feinem Kupferoxyd vollgefüllt, der herausstehende Theil mit Glaswolle umwickelt und der Cylinder successive in die Verbrennungsröhre so weit eingeschoben, bis der Kautschukstöpsel bis zum vollständigen Schluss eingetrieben ist. Es wird nun die Verbrennungsröhre in eine circa 5·5 *cm* weite und 40 *cm* lange Glasröhre, welche mit Stöpseln aus Asbestpappe versehen ist, die eine Öffnung zum leichten Durchgang des Verbrennungsrohres besitzen, eingeschoben. Diese weitere Glasröhre dient einerseits zum Schutz des Verbrennungsrohres gegen kalte Luftströmungen, anderseits gegen Belästigung des Experimentators durch Hitze. Auf ganz dieselbe Weise wird auch der rückwärtige kurze Porcellancylinder armirt und in die Verbrennungsröhre eingeführt. Es werden nunmehr die Ver-

bindungen der Wasserleitung mit dem vorderen und rückwärtigen Kühlapparat hergestellt, die Leitungen zu den Accumulatoren vorbereitet und an das Entbindungsrohr der Verbrennungsröhre ein ungewogenes Chlorcalciumrohr vorgelegt. Indem man die Kupferstäbe der vorderen Platinschlinge successive mit einer Batterie aus 2, 3, 4 hintereinandergeschalteten, die rückwärtigen mit zwei ebenso geschalteten Accumulatoren in Verbindung bringt und getrockneten Sauerstoff durch die Röhre leitet, wird das Wasser aus der Röhre vollständig ausgetrieben, respective werden etwaige kohlenstoffhältige Verunreinigungen des Röhreninhaltes oxydirt. Schliesslich lässt man zu demselben Zweck auch durch die Platinspirale einen so starken Strom gehen, dass dieselbe in starkes Glühen kommt. Diese Operation nimmt etwa 20 Minuten in Anspruch. Es werden jetzt alle Verbindungen mit den Accumulatoren ausgeschaltet, der Sauerstoffstrom beinahe abgestellt und die Röhre durch ungefähr 30 Minuten abkühlen gelassen. Der Apparat ist nun zur Durchführung einer Verbrennung hergerichtet. Nach Vorlage der gewogenen Absorptions-Apparate und einer mit etwas concentrirter Schwefelsäure gefüllten Kugelglasröhre, um den Gang des Gasstromes beobachten zu können, wird der rückwärtige Porzellancylinder herausgezogen, das Porcellanschiffchen mit der gewogenen Substanz in die Spirale eingeführt und der Porzellancylinder wieder in die Verbrennungsröhre so weit eingeschoben, dass der vollständige Verschluss erreicht ist. Man stellt jetzt wieder die Verbindung mit dem Sauerstoff-Gasometer her, lässt einen stärkeren Sauerstoffstrom durch die Röhre streichen und leitet zuerst durch die vordere dann durch die rückwärtige Platinschlinge successive einen immer stärkeren Strom, bis beide stark glühen. Es beginnt damit die theilweise Zersetzung und Verbrennung der Substanz; wird durch die von den Platinschlingen producirte Wärme keine weitere Veränderung mehr erzielt, so lässt man nun auch den Strom von einem Accumulator durch die Platinschlinge gehen, der Effect davon ist wenigstens bei der Verbrennung von Zucker, beinahe augenblicklich bemerkbar und braucht man daher auch um diese Zeit, der rasch vorschreitenden Zersetzung wegen, einen besonders lebhaften Sauerstoffstrom, wenn nicht Mangel an demselben eintreten soll. Verläuft die Zersetzung zu rasch, so wird

der Strom für die Spirale wieder so lange unterbrochen, bis dieselbe sich wieder mässigt. Es wird so unter wiederholtem Ein- und Ausschalten der durch die Spirale geschickte Strom bei schliesslicher Verwendung von 3—4 Accumulatoren für dieselbe so verstärkt, dass die Condensationsproducte, welche sich um die Windungen der Spirale herum an die Schutzglasröhre angelagert haben und auch die zurückgebliebene Kohle vollständig verbrannt werden. Man lässt nunmehr statt Sauerstoff Luft durch die Röhre gehen und hat nur noch das in der Entbindungsröhre durch die Wirkung der Kühlapparate in beträchtlichem Masse condensirte Wasser in das Chlorcalciumrohr zu treiben. Zu diesem Zweck löst man die Verbindung der Kühlapparate mit der Wasserleitung und stellt die Communication derselben mit einem Gefäss her, welches kochendes Wasser enthält. Es wird zudem ein Streifen aus dünnem Kupferblech, dessen Breite etwas grösser ist als der Durchmesser der Entbindungsröhre und der nahezu über die ganze freistehende Länge der letzteren reicht, um diese herumgelegt und an der ausserhalb des Kühlapparates liegenden Partie mit einer kleinen Flamme erhitzt. In kurzer Zeit ist das gesammte Wasser in das Chlorcalciumrohr getrieben und ist, wenn am Ausgangspunkt der Absorptionsapparate Luft auftritt, die Operation beendigt. — Wird nach der Abnahme der Absorptionsapparate ein bereit gehaltenes zur Hälfte mit Natronkalk, zur Hälfte mit Chlorcalcium beschicktes Rohr vorgelegt, so kann der Apparat nach beliebig langer Zeit ohne weitere Vorbereitung sofort wieder zu einer Verbrennung benützt werden.

Als Material für die Durchführung der Versuche wurde zuerst eine Steinkohle, deren Zusammensetzung früher im hiesigen Laboratorium ermittelt worden war, später Kandiszucker verwendet.

Verbrennung von Steinkohle.

Die verwendete Steinkohle ergab nach der gewöhnlichen Methode der Elementaranalyse folgende Zusammensetzung:

C......80·77%
H...... 3·59%
Asche ..11·66%
Wasser. 0·65%

Bei der Analyse nach der vorbeschriebenen Methode, wobei aber die Canäle der Platinschlinge nicht mit körnigem Kupferoxyd gefüllt waren und auch auf das Kupferrohr keine Glasröhre aufgesetzt war, so dass der Sauerstoff nur hinter dem Porzellanschiffchen eingeleitet werden konnte, wurden folgende Resultate erhalten:

I. Verbrennung.

Genommene Substanz 0·2464*g*.

Bei der Verbrennung erhalten:

H_2O...0·1183 *g*
CO_2...0·7309 *g*

Es ergeben sich daher nach Abzug des in der Kohle vorhandenen Wassers i. e. 0·0016 *g*:

H_2O... 0·1167 *g* entsprechend 0·01296 *g* H = 5·26% H
CO_2... 0·7309 *g* „ 0·1993 *g* C = 80·90% C.

Gefundene Asche 0·0298 *g* = 12·09% Asche.

II. Verbrennung.

Genommene Substanz 0·2405 *g*.

Bei der Verbrennung erhalten:

H_2O....0·0849 *g*
CO_2....0·7090 *g*.

Es ergeben sich daher nach Abzug des in der Kohle vorhandenen Wassers i. e. 0·0016 *g*:

H_2O...0·0833 *g* entsprechend 0·00926 *g* H = 3·85% H
CO_2...0·7090 *g* „ 0·19336 *g* C = 80·40% C.

Gefundene Asche 0·0281 *g* = 11·68% Asche.

III. Verbrennung.

Genommene Substanz 0·2424*g*.

Bei der Verbrennung erhalten:

H_2O...0·0674 *g*
CO_2...0·7074 *g*.

Es ergeben sich daher nach Abzug des in der Kohle enthaltenen Wassers i. e. 0·00158 *g*:

H_2O...0·06582 *g* entsprechend 0·0073 *g* H = 3·02 % H
CO_2...0·7074 *g* „ 0·19293 *g* C = 79·59% C.

Gefundene Asche 0·0292 *g* = 12·05% Asche.

IV. Verbrennung.

Genommene Substanz 0·2441 *g*.

Bei der Verbrennung erhalten:

H_2O...0·0737 *g*
CO_2...0·7174 *g*.

Es ergeben sich daher nach Abzug des in der Kohle enthaltenen Wassers i. e. 0·00159 *g*:

H_2O...0·0721 *g* entsprechend 0·008011 *g* H = 3·28% H
CO_2...0·7174 *g* „ 0·19565 *g* C = 80·15% C.

Gefundene Asche 0·0285 *g* = 11·67% Asche.

Das in der Kugel des Chlorcalcium-Rohres angesammelte Wasser zeigte bei diesen Verbrennungen eine etwas gelbliche Farbe.

Es wurden daher die folgenden Verbrennungen von Rohrzucker so vorgenommen, dass auf das Kupferrohr das beschriebene Glasrohr aufgesetzt wurde und daher ein Theil des Sauerstoffes sich erst bei dem vorderen Porzellancylinder mit der Zersetzungsproduction der Substanz mischen konnte.

Verbrennung von Rohrzucker.

Theorie
C...42·105%
H... 6·43 %.

I. Verbrennung.

Genommene Substanz 0·459 *g*.

Bei der Verbrennung erhalten:

H_2O...0·2641 *g* entsprechend 0·02934 *g* H = 6·39% H
CO_2...0·7035 *g* „ 0·191863 *g* C = 41·80% C.

II. Verbrennung.

Genommene Substanz 0·456 *g*

Bei der Verbrennung erhalten:

H_2O...0·2624 *g* entsprechend 0·02915 *g* H = 6·39% H
CO_2...0·6963 *g* „ 0·1899 *g* C = 41·64% C.

III. Verbrennung.

Genommene Substanz 0·4522 *g*.

Bei der Verbrennung erhalten:

H_2O...0·2692 *g* entsprechend 0·02991 *g* H = 6·61% H
CO_2...0·6886 *g* „ 0·1878 *g* C = 41·53% C.

Bei diesen Verbrennungen waren die Canäle der Platinschlinge ganz frei. Das im Chlorcalciumrohr condensirte Wasser war hiebei stark gelb gefärbt und wurden daher für die folgenden Verbrennungen die Canäle mit körnigem Kupferoxyd ausgefüllt.

IV. Verbrennung.

Genommene Substanz 0·4466 *g*.

Bei der Verbrennung erhalten:

H_2O...0·2663 *g* entsprechend 0·02958 *g* H = 6·62% H
CO_2...0·6962 *g* „ 0·18987 *g* C = 42·51% C.

V. Verbrennung.

Genommene Substanz 0·4402 *g*.

Bei der Verbrennung erhalten:

H_2O...0·2555 *g* entsprechend 0·02838 *g* H = 6·45% H
CO_2...0·6872 *g* „ 0·18742 *g* C = 42·57% C.

VI. Verbrennung.

Genommene Substanz 0·440 *g*.

Bei der Verbrennung erhalten:

H_2O...0·2515 *g* entsprechend 0·02794 *g* H = 6·35% H
CO_2...0·6861 *g* „ 0·18712 *g* C = 42·53% C.

Da wegen des in gewissen Perioden nothwendigen raschen Stromes von Sauerstoff Wasser aus dem Chlorcalciumapparat in die Natronkalkröhren gelangt sein konnte, wurden bei den folgenden Verbrennungen zwei Chlorcalciumröhren hintereinander angelegt.

VII. Verbrennung.

Genommene Substanz 0·4391 *g*.

Bei der Verbrennung erhalten:

H_2O...0·2601 *g* entsprechend 0·0289 *g* H = 6·58% H
CO_2...0·6798 *g* „ 0·1854 *g* C = 42·22% C.

VIII. Verbrennung.

Genommene Substanz 0·4363 *g*.

Bei der Verbrennung erhalten:

H_2O...0·2602 *g* entsprechend 0·02891 *g* H = 6·62% H.
CO_2...0·6735 *g* „ 0·18368 *g* C = 42·10% C.

Wie ersichtlich, wurden bei den zwei letzten Verbrennungen ebenso gute Resultate erhalten wie bei den gewöhnlichen Verbrennungs-Methoden. Auffallend ist es, dass bei den Versuchen IV bis inclusive VII die Zahlen für den Kohlenstoffgehalt im Allgemeinen die Tendenz haben, über die theoretisch geforderte Höhe hinauszugehen. Es bleibt weiteren Versuchen vorbehalten, diesen Punkt aufzuklären, respective diesen Fehler zu eliminiren. Ich bin der vollen Überzeugung, dass sich die neue Methode noch so weit verbessern lässt, dass sie mit den gebräuchlichen Verbrennungsmethoden concuriren kann. Als solche Verbesserungen sind zunächst in Aussicht genommen: Der vollständige Ersatz der Kupferstäbe durch Platinstäbe und des auf das Kupferrohr aufgesetzten Glasrohres durch ein Porzellanröhrchen, der Austausch der über die Spirale geschobenen Schutzröhre aus Glas durch ein dünnwandiges Porzellanrohr mit zwei einander gegenüberliegenden so grossen Schlitzen, dass der Gang der Verbrennung

durch dieselben ebenfalls beobachtet werden kann, die Verwendung von Platinmohr an Stelle von Kupferoxyd, endlich Ersatz des gläsernen Entbindungsrohres durch ein Platinröhrchen. Es möchten die Bemühungen an Stelle der gewöhnlichen erprobten Methoden der Elementaranalyse eine neue zu setzen überflüssig erscheinen, die beschriebene Methode scheint mir aber so viele Vortheile zu haben, dass eine weitere Ausbildung derselben gerechtfertigt sein dürfte. Ein Vortheil derselben ist es, dass der Experimentator selbst in den heissesten Sommertagen von der Hitze des Apparates gar nicht zu leiden hat, dass man ferner die Erhitzung des Verbrennungsrohres durch Aus- und Einschalten von Accumulatoren respective, von Wiederständen weitaus besser reguliren kann, als dies bei gewöhnlichen Verbrennungen der Fall ist, da bei der elektrothermischen Methode die beabsichtigte Wirkung beinahe augenblicklich erreicht wird, während dieselbe beim Anzünden oder Auslöschen von Gasflammen im Verbrennungsofen viel länger auf sich warten lässt.

Der Apparat sieht zwar etwas complicirt aus, hat man denselben aber einmal zusammengestellt, so ist er für lange Zeit verwendbar. Mir ist zwar anfangs die Verbrennungsröhre einigemale gebrochen, die beiden armirten Porzellancylinder haben aber alle Versuche überdauert; sind diese aber intakt geblieben, so braucht man zur Herrichtung des Verbrennungsrohres kaum längere Zeit als bei der gebräuchlichen Elementaranalyse. Die Dauer einer Operation ist eine verhältnissmässig kurze, vom Zeitpunkt der Vorlage der Absorptions-Apparate nahm dieselbe von $^5/_4$—$^3/_4$ Stunden in Anspruch. — Diese Methode ermöglicht endlich, die während der Verbrennung zugeführte Wärme zu messen und wird dies, wie ich glaube, mit einem solchen Grad der Genauigkeit möglich sein, dass man diesen Weg zur Bestimmung der Verbrennungswärme nicht blos von Brennmaterialien im engeren Sinne, sondern auch jener von sonstigen kohlenstoffhältigen und anderen Verbindungen wird benützen können. Es dürfte ferner bei Anwendung dieses Princips auch erreichbar sein, die Zersetzungswärme von kohlenstoffhältigen Materialien und Verbindungen zu bestimmen. Die Verwerthung der Methode zur Bestimmung der Verbrennungswärme möchte ich mir vorbehalten.

Zum Schlusse möchte ich noch der wirksamen Hilfe, welche mir mein gewesener Assistent, Herr Anton Friedreich, in den ersten Stadien dieser Arbeit geleistet hat, sowie des freundlichen Entgegenkommens, welches der Director der Firma Siemens und Halske, Herr Dr. Richard Fellinger bei den wiederholt nothwendigen Ladungen meiner Accumulatoren bewiesen hat, dankend erwähnen.

+
— +
—

Studien über stickstofffreie, aus den Pyridincarbonsäuren entstehende Säuren

(I. Mittheilung)

von

Prof. H. Weidel,
c. M. k. Akad.

Vor mehreren Jahren habe ich gezeigt, dass bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf die Cinchomeronsäure ($C_7H_5NO_4$) unter Abgabe von Ammoniak die stickstofffreie Cinchonsäure[1] entsteht. Ähnliche Producte konnten durch die gleiche Behandlungsweise auch aus der Picolinsäure[2] und anderen Pyridincarbonsäuren[3] erhalten werden.

Die Cinchonsäure, deren Formel ($C_7H_8O_6$) aus der Analyse des krystallisirten Baryumsalzes[4] abgeleitet wurde, liefert bei der trockenen Destillation unter Abspaltung von Wasser und Kohlensäure das Pyrocinchonsäureanhydrid ($C_6H_6O_3$), welches die Eigenschaft hat, durch die Aufnahme von Wasser und Wasserstoff in eine mit der Adipinsäure isomere Säure überzugehen, die bei 182° C. schmilzt.

Die Identität dieser Substanz mit Dimethylbernsteinsäure konnte damals nicht festgestellt werden, weil der Schmelzpunkt derselben von dem Entdecker[5] unrichtig, zu 167° C., angegeben war, und hat sich aber später durch die Arbeiten Roser's[6]

[1] Diese Ber., 1874, 239.
[2] Ebenda, 1879, 460.
[3] Monatshefte f. Chem., I, 36.
[4] Ebenda, III, 602.
[5] Hardmuth, Annal. d. Chem. u. Pharm., 192, 144.
[6] Berl. Ber., 15, 1318, 2012, 2347.

ergeben, da er das Pyrocinchonsäureanhydrid mit dem Dimethylfumarsäureanhydrid zu identificiren vermochte.

Trotz dieser Umsetzungen, welche die Cinchonsäure erleidet, konnte ein Einblick in die Constitution dieses Körpers nicht gewonnen werden. Es erschien daher wünschenswerth, durch ein erneutes Studium der stickstofffreien, aus den Pyridincarbonsäuren entstehenden Säuren zu Thatsachen zu gelangen, welche die Aufstellung von Constitutionsformeln ermöglichen.

Ich habe diese Studien der Einfachheit wegen mit den Pyridinmonocarbonsäuren begonnen, behalte mir aber vor, auch die mehrbasischen und die Oxypyridincarbonsäuren in den Kreis meiner Untersuchung zu ziehen.

Die drei bekannten Pyridinmonocarbonsäuren verhalten sich gegen die Einwirkung von Wasserstoff in alkalischer Lösung völlig analog und liefern, wie ich gleich vorausschicken will, im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5NO_2 + H_2 + 3H_2O = C_6H_{10}O_5 + NH_3$$

fast quantitativ zweibasische gesättigte Oxysäuren, welche sich von verschiedenen Adipinsäuren ableiten. Da diese Säuren die OH-Gruppe zu einer der COOH-Gruppen in der δ-Stellung besitzen, spalten sie Wasser ab und gehen zum Theile in Lactonsäuren über, so dass die aus den Pyridincarbonsäuren direct erhaltenen Reactionsproducte als Gemische der Oxysäuren und der entsprechenden Lactonsäuren zu bezeichnen sind.

Bevor ich in eine Darlegung des Verlaufes der Reaction eingehe, will ich über die Resultate der Versuche berichten.

I. Verhalten der Nicotinsäure.

Die Nicotinsäure ist gegen die Einwirkung von Natriumamalgam ungleich widerstandsfähiger als die später zu besprechende Isonicotin- und Picolinsäure. In verdünnter, schwach alkalischer Lösung entlässt die Nicotinsäure kaum 10% ihres Stickstoffes als Ammoniak, dagegen bildet sie theils piperidinartig riechende, flüchtige Producte, theils luftempfindliche, hydrirte Substanzen und liefert nur ganz geringe Mengen der stickstofffreien Säure. Da ich aber nur dieses Product vorläufig in Berücksichtigung zog, so war ich bemüht, die Bedingungen zu ermitteln,

unter welchen ein glatter Zerfall der Nicotinsäure erfolgt. Es hat sich denn auch ergeben, dass durch die Einwirkung von Natriumamalgam in sehr stark alkalicher Lösung eine günstige Ausbeute erzielt wird. Die besten Resultate erhielt ich bei Einhaltung der folgenden Mengenverhältnisse:

40 *g* Nicotinsäure werden in 0·8 *l* Wasser, dem 200 *g* Ätzkali zugegeben wurden, gelöst. Die Lösung wird hierauf zum Sieden erhitzt und dann so lange 4% Natriumamalgam portionenweise eingetragen, bis die allmälig eintretende Ammoniakentwicklung beendet ist. Selbstverständlich muss das während des Kochens verdampfende Wasser immer wieder ersetzt werden.

Die anfänglich farblose Flüssigkeit färbt sich intensiv gelb, erst dann entweicht Ammoniak. Nach drei bis vier Stunden tritt wieder Entfärbung ein und hört das Entweichen von Ammoniak auf. Nun wird die Flüssigkeit mit Salzsäure bis zur schwach saueren Reaction versetzt, wenn nöthig filtrirt und hierauf zur Trockene abgedampft. Der Salzrückstand wird bis zur völligen Entziehung der darin befindlichen organischen Substanz mit absolutem Alkohol extrahirt. Durch Abdestilliren des Alkohols erhält man einen syrupösen Rückstand, der in der Regel noch erhebliche Quantitäten von Chlorkalium enthält. Die alkoholische Lösung desselben scheidet auf Zusatz eines gleichen Volumens Äther das Chlorkalium und gleichzeitig eine kleine Menge einer harzigen, stickstoffhältigen Substanz ab. Nach dem Verjagen des Ätheralkohols hinterbleibt ein lichtgelb gefärbter Syrup, der in Wasser äusserst leicht löslich ist und durch Thierkohle vollständig entfärbt werden kann.

Die etwas concentrirte wässerige Lösung liefert beim Eindampfen im Vacuum eine fast farblose, zähflüssige Masse, die stark sauer reagirt und erst nach sehr langer Zeit (3—4 Monate) krystallinisch erstarrt. Die Krystalle sind ausserordentlich klein, sehr hygroskopisch und können von der dickflüssigen Mutterlauge kaum getrennt werden. Das Aussehen der Substanz erinnert lebhaft an das der Äpfelsäure. Ich konnte eine Analyse der Säure nicht vornehmen, da ich eine Reinigung durch Umkrystallisiren aus Wasser oder anderen Lösungsmitteln nicht erzielen konnte.

Die Salze, deren ich eine grosse Zahl dargestellt habe, sind in Wasser leicht löslich, aber nicht in krystallisirtem Zustande

zu erhalten, so dass auch diese Verbindungen zu einer Moleculargewichtsbestimmung nicht verwendet werden konnten.

Mit günstigerem Resultate habe ich versucht, ätherartige Verbindungen der Säure herzustellen. Behufs Gewinnung derselben wurde die Säure (1 Theil) in absolutem Alkohol (3 Theile) gelöst und hierauf mit gasförmiger Salzsäure gesättigt. Nach erfolgter Sättigung wurde erst der überschüssige Alkohol abdestillirt und dann im Vacuum bei 100° getrocknet, um die letzten Spuren von Feuchtigkeit zu vertreiben. Der Rückstand wird dann nochmals in Alkohol gelöst und wieder mit Salzsäure behandelt. Als nun nach dem Verjagen des Alkohols der ölige Rückstand im luftleeren Raume erhitzt wurde, destillirte bei dem Drucke von 60 *mm* fast die ganze Masse zwischen 180° bis 245° C. unzersetzt über. Durch oftmalige Fractionirung konnte das Destillat in zwei Partien zerlegt werden, und zwar in einen Theil (*a*), der unter 60 *mm* Druck bei 184 — 187° B siedet und einen Antheil (*b*), der unter demselben Drucke zwischen 245—257° C. siedet.

Untersuchung von *a*.

Dieser Theil stellt eine farblose, ölige Flüssigkeit dar, die einen schwach ätherartigen Geruch besitzt. Die Substanz ist specifisch schwerer als Wasser und löst sich in kaum nennenswerther Menge in demselben auf. Leicht ist diese chlorhältige Substanz in Alkohol, Äther und Benzol löslich. Unter gewöhnlichem Luftdrucke destillirt, zersetzt sich die Verbindung unter Abspaltung von Chlorwasserstoff. Der Siedepunkt liegt bei 184° (60 *mm*).

Die Analyse des Äthers ergab Werthe, aus welchen sich die Formel $C_{10}H_{17}ClO_4$ rechnet.

I. 0·2608 *g* Substanz gaben 0·4834 *g* Kohlensäure und 0·1695 *g* Wasser.

II. 0·4208 *g* Substanz gaben 0·2529 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_{10}H_{17}ClO_4$
C	50·55	—	50·74
H	7·22	—	7·18
Cl	—	14·87	15·01

Der Äther ist leicht zersetzlich und verwandelt sich beim Erhitzen mit Wasser auf 100° C. wieder in die ursprüngliche Säure. Leichter findet diese Zersetzung durch die Einwirkung verdünnter Laugen statt.

Für die Constitution bezeichnend ist sein Verhalten gegen die

Einwirkung von Natriumamalgam,

wodurch α-Methylglutarsäure erhalten wird. Leicht lässt sich diese Säure gewinnen, wenn man eine mit etwas Wasser verdünnte alkoholische Lösung des Äthers mit Schwefelsäure ansäuert und hierauf mit Natriumamalgam so behandelt, dass die Reaction der Flüssigkeit stets schwach sauer bleibt und die Temperatur sich zwischen 40 und 60° C. erhält. Es ist nothwendig, ungefähr das Dreifache der theoretischen Menge Natriumamalgam zu verwenden. Sobald das Amalgam verbraucht ist, wird die Flüssigkeit durch Zugabe von concentrirter Kalilauge stark alkalisch gemacht und dann so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis eine herausgenommene Probe durch Wasser nicht mehr getrübt wird. Nach dem Verjagen des Alkohols wird die mit Schwefelsäure angesäuerte Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt. Derselbe nimmt das Reactionsproduct ziemlich leicht auf und hinterlässt es nach dem Abdestilliren als farblosen Syrup, der, über Schwefelsäure gestellt, nach einigen Tagen zu krystallisiren beginnt. In der Regel erstarrt die ganze Masse und enthält nur eine kleine Menge einer nicht krystallisirbaren Mutterlauge, die durch Absaugen entfernt werden kann. Die so gewonnene Säure ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, Äther, Essigäther und Benzol nehmen sie in der Wärme auf. Durch öfteres Umkrystallisiren aus Benzol habe ich die Säure gereinigt und von constantem Schmelzpunkte erhalten; sie scheidet sich in kleinen, anscheinend prismatischen Kryställchen ab, die in der Flüssigkeit einen ziemlich starken Glanz besitzen, beim Liegen an der Luft aber opak werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 77·5° C. (uncorr.).

Die α-Methylglutarsäure ist zuerst von Wislicenus und Limpach[1] synthetisch dargestellt worden und wurde später von

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm., 192, 134.

Kiliani[1] aus dem Saccharon durch Einwirkung von Jodwasserstoff gewonnen. Wislicenus und Limpach, sowie Kiliani, geben den Schmelzpunkt zu 76° C. an. Für diese Bestimmung haben sie die aus Wasser krystallisirte Säure verwendet. Ich habe einen Theil meiner Substanz aus Wasser umkrystallisirt und fand, wie Kiliani angibt, dass die Säure nur aus syrupdicken Laugen krystallisirt, dabei scheidet sie sich in ziemlich langen, spiessigen Krystallen ab, welche mehrfach am Rande der Flüssigkeit herauswachsen. Der Schmelzpunkt wurde nun bei 75·7° C. gefunden.

Die Analyse, welche ich mit der im Exsiccator getrockneten Säure ausführte, ergab Werthe, welche mit den für die Formel $C_6H_{10}O_4$ gerechneten völlig übereinstimmen.

0·3508 *g* Substanz gaben 0·6336 *g* Kohlensäure und 0·2151 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_6H_{10}O_4$
C	49·25	49·31
H	6·81	6·84

Obzwar an der Identität meiner Säure mit der α-Methylglutarsäure nach den mitgetheilten Resultaten nicht zu zweifeln ist, habe ich doch noch das Silbersalz dargestellt und analysirt. Dasselbe scheidet sich aus einer mit Ammoniak genau neutralisirten wässerigen Lösung der Säure auf Zugabe von Silbernitrat ab und ist, wie Wislicenus angibt, ein weisses, amorphes Pulver, welches unempfindlich gegen Licht ist. Das bei 100° C. getrocknete Salz gab bei der Analyse:

0·2433 *g* Substanz gaben 0·1459 *g* Silber.

In 100 Theilen:

		$C_6H_8Ag_2O_4$
Ag	59·96	60·00

Die α-Methylglutarsäure kann lange Zeit auf 190° C. erhitzt werden, ohne Zersetzung zu erleiden. Durch dieses Verhalten ist sie leicht zu unterscheiden von der *n*-Propylmalonsäure,[2] welche

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm., 218, 369.

[2] E. Fürth, Monatshefte f. Chem., 1888, 310.

beim Erhitzen auf diese Temperatur in Kohlensäure und Valeriansäure zerfällt.

Untersuchung von (*b*).

Der mit (*b*) bezeichnete Antheil stellt eine farblose, dickliche Flüssigkeit dar, die einen bitteren, brennenden Geschmack besitzt. Sie ist schwerer als Wasser und löst sich in demselben erst nach einiger Zeit theilweise auf, ist aber leicht in Alkohol, Äther und Benzol löslich. Beim Erhitzen verflüchtigt sich die Substanz unter theilweiser Zersetzung, unverändert destillirt sie nur unter vermindertem Drucke. Der Siedepunkt liegt bei 245—247° bei 56 *mm* Druck.

Diese ätherartige Verbindung ist chlorfrei; sie gab bei der Analyse Zahlen, aus welchen sich die Formel $C_8H_{14}O_4$ berechnet:

I. 0·2712 *g* Substanz gaben 0·5579 *g* Kohlensäure und 0·1703 *g* Wasser.

II. 0·3252 *g* Substanz gaben 0·6666 *g* Kohlensäure und 0·2051 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_8H_{14}O_4$
C........	56·10	55·90	55·81
H........	6·97	7·00	6·97

Beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohre auf 105° C. wird der Äther leicht und vollkommen verseift. Die zur Syrupsdicke concentrirte Lösung beginnt nach einiger Zeit zu krystallisiren und liefert eine Masse, die alle Eigenschaften der ursprünglichen, aus Nicotinsäure gewonnenen Säure zeigt.

Mit verdünntem Barytwasser verseift sich der Äther schon beim gelinden Erwärmen. Nach dem Ausfällen des Barytüberschusses mit Kohlensäure kann das Salz in Form einer gummiartigen, farblosen, leicht zerreiblichen Masse gewonnen werden, wenn die concentrirte Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure verdunstet worden ist. Eine Baryumbestimmung, welche in einer bei 220° C. zur Gewichtsconstanz getrockneten Probe ausgeführt wurde, lieferte:

0·6246 *g* Substanz gaben 0·4933 *g* Baryumsulfat.

In 100 Theilen:

Ba .... 46·43.

Die Formel $C_6BaH_8O_5$ verlangt einen Ba-Gehalt von 46·12%. Dieselben Zahlen erhielt ich bei der Analyse des Baryumsalzes, welches ich aus der ursprünglichen Säure auf gleiche Weise dargestellt hatte (Ba 46·33).

Ich muss hiezu noch bemerken, dass weder durch Absättigen der Säure, welche durch Zersetzung des Äthers (*b*) gewonnen worden war, noch aus der ursprünglichen, direct aus Nicotinsäure erhaltenen stickstofffreien Säure mit Baryumcarbonat ein Salz von constanter Zusammensetzung erhalten werden konnte. Ein Verhalten, welches an das der Lactonsäuren erinnert.

Einwirkung von Jodphosphor.

Übergiesst man frisch bereiteten Jodphosphor (PJ_2), circa 5 Theile, mit dem Äther (*b*), der mit etwas Wasser verschüttelt wurde, so findet in Folge der Bildung von Jodwasserstoff und Jodphosphonium eine lebhafte Reaction statt. Nachdem sich die Einwirkung gemässigt hat, wird so lange erhitzt, bis aller Jodphosphor zerstört ist, dabei verflüchtigt sich etwas Jodäthyl. In der Retorte verbleibt eine hellgelb gefärbte, dicke Flüssigkeit, die weder durch langes Stehen, noch durch Abkühlen zum Krystallisiren gebracht werden kann.

Durch Extraction mit absolutem Äther entzieht man der Masse eine jodhältige Säure, die in Form eines ausserordentlich zersetzlichen, gelblichen Syrups erhalten wird, wenn das Lösungsmittel abdunstet. Diese Säure habe ich durch Behandlung mit Zink und verdünnter Schwefelsäure in das jodfreie Product verwandelt. Die Einwirkung muss bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen werden. Nach einigen Stunden schüttelt man die saure Flüssigkeit mit Äther mehrmals aus.

Die ätherische Lösung liefert die Säure zunächst in Form eines Syrups, der nach einigen Tagen krystallinisch erstarrt. Die abgepressten Krystalle können durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt werden. Der Schmelzpunkt, der bei

76° C. liegt, die Eigenschaften und die gefundene Zusammensetzung[1] beweisen die Identität mit der α-Methylglutarsäure.

Die Zusammensetzung der Äther, die Analyse des Baryumsalzes und die Bildung der α-Methylglutarsäure beweisen, dass die beiden Äther in letzter Linie Derivate einer Oxy-α-Methylglutarsäure sind, welche die Fähigkeit besitzt, ein Lacton zu bilden, also die OH-Gruppe in der γ- oder δ-Stellung enthält.

Diese Annahme ist in Übereinstimmung mit den Erfahrungen, die Fittig[2] und seine Mitarbeiter im Verlaufe der schönen Untersuchungen über die Lactone und Lactonsäuren gemacht haben. Fittig gibt an, dass aus den Lactonen durch Einwirkung der Haloidsäuren die Halogensubstitutionsproducte der entsprechenden Säuren entstehen. So konnte aus Phenylbutyrolacton durch Bromwasserstoff die Phenylbrombuttersäure gewonnen werden. Henry[3] hat das γ-Butyrolacton mit Jodwasserstoff in die γ-Jodbuttersäure verwandelt.

Leichter noch vollzieht sich die Reaction zwischen den Lactonen und den Haloidsäuren bei Gegenwart von Alkohol, wobei die Äther der betreffenden γ-chlor-, brom- oder jodhaltigen Säuren entstehen. Bredt[4] hat auf diese Art aus dem Lacton der Isocapronsäure den Äther der γ-Chlorisocapronsäure erhalten.

Der Äther (*a*) bildet sich nach diesen Angaben aus der Oxy-α-Methylglutarsäure, beziehungsweise aus dem Lacton derselben im Sinne der Gleichung:

$$\underbrace{C_6H_8O_4}_{\text{Lactonsäure}} + 2C_2H_5-OH + HCl = \underbrace{C_6H_7Cl(C_2H_5)_2O_4}_{\text{Monochlor-}\alpha\text{-Methylglutarsäureäther}} + 2H_2O,$$

während der Äther (*b*) vermuthlich aus der Oxysäure dadurch entsteht, dass durch die wasserentziehende Wirkung der Salzsäure erst die Lactonbindung hervorgerufen und gleichzeitig Ätherification erfolgt, so dass

$$\underbrace{C_6H_{10}O_5}_{\text{Oxysäure}} + C_2H_5OH + HCl = 2H_2O + \underbrace{C_6H_7(C_2H_5)O_4}_{\text{Äther der Lactonsäure}} + HCl$$

---

[1] Gefunden $C = 49 \cdot 46\%$ und $H = 6 \cdot 90\%$.

[2] Berl. Ber., 17, 202. Moris, Annal. d. Chem. u. Pharm., 256, 157.

[3] Compt. rend., 102, 369.

[4] Berl. Ber., 19, 518.

der Äther der Lactonsäure gebildet wird. Demnach muss das aus Nicotinsäure entstehende Reactionsproduct als ein Gemisch von Oxy-α-Methylglutarsäure und der entsprechenden Lactonsäure betrachtet werden.

Das Verhalten des ursprünglichen Reactionsproductes macht es im hohen Grade wahrscheinlich, dass sich die OH-Gruppe zu einer der COOH-Gruppen in der δ-Stellung befindet, denn die γ-Lactonsäuren und Lactone der gesättigten Säuren sind ziemlich beständig, während das δ-Caprolacton (das einzig bekannte δ-Lacton einer gesättigten Säure) nach den Beobachtungen von Fittig und Wolff[1] schon durch Anziehung von Wasserdampf zum Theile in δ-Oxycapronsäure übergeht.

Die Annahme, dass das aus Nicotinsäure gewonnene Product ein δ-Lacton, respective eine δ-Oxy-α-Methylglutarsäure ist, wird durch die folgenden Versuche höchst wahrscheinlich gemacht.

Einwirkung des Äthers (*a*) auf Phtalimidkalium.

Gabriel[2] hat durch die Wechselwirkung von γ-Brompropylphtalimid auf Natriummalonsäureester ein Product dargestellt, aus welchem bei entsprechender Behandlungsweise δ-Amidovaleriansäure erhalten wurde. Durch Destillation dieser Säure konnte er das Piperidon gewinnen.

Durch die Einwirkung des Chlor-α-Methylglutarsäureäthers auf Phtalimidkalium war zu erwarten, dass im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle NK + C_4H_7Cl\left\langle\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}\right. =$$

$$= KCl + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle N-C_4H_7\left\langle\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}\right.$$

der Phtalylamido-α-Methylglutarsäureäther entsteht, der durch Behandlung mit Salzsäure.

---

[1] Ann. d. Chem. u. Pharm., 216, 135.

[2] Berl. Ber., 23, 1767.

$$C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle N-C_4H_7\langle{COOC_2H_5 \atop COOC_2H_5} + 2HCl+2H_2O =$$

$$= 2C_2H_5Cl+C_8H_6O_4+C_4H_7(NH_2)\langle{COOH \atop COOH}$$

in Amido-α-Methylglutarsäure, Phtalsäure und Chloräthyl zerfällt. Diese Amidosäure kann — vorausgesetzt, dass sie die NH_2-Gruppe zu einer der COOH-Gruppen in der δ-Stellung besitzt — bei der trockenen Destillation unter CO_2-Abspaltung Piperidon bilden.

Der Versuch hat gezeigt, dass das Piperidon wirklich entsteht, doch ist die Ausbeute sehr gering.

Lässt man äquimoleculare Mengen von Phtalimidkalium und Chlor-α-Methylglutarsäure aufeinander wirken, so findet bei 120° eine Reaction statt; um dieselbe zu beenden, wird die Temperatur langsam auf 160° gesteigert. Nach 3- bis 4stündigem Erhitzen unterbricht man und extrahirt die grauweisse, bröckliche Masse wiederholt mit Ligroin. Nach dem Verdunsten desselben bleibt ein öliger Rückstand, der krystallinisch erstarrt. Dieses Zwischenproduct wurde nicht erst gereinigt, sondern direct mit concentrirter Salzsäure bei 180° C. zersetzt.

Nach dem Erhitzen war eine reichliche Menge von Phtalsäure abgeschieden. Beim Öffnen des Rohres entweicht Chloräthyl. Die Flüssigkeit liefert nach dem Entfernen der Phtalsäure und dem Abdampfen einen syrupösen Rückstand, der in Wasser gelöst und mit Silberoxyd behandelt wurde. Der aus dieser entchlorten Flüssigkeit gewonnene Verdunstungsrückstand wurde aus einer kleinen Retorte destillirt. Unter Kohlensäureentwicklung tritt Zersetzung ein, es verflüchtigt sich ein öliges Product. Durch wiederholtes Destilliren liess sich dasselbe soweit reinigen, dass es zum Theile krystallisirte. Die krystallinische Ausscheidung wurde durch Absaugen auf einer porösen Platte von den öligen Bestandtheilen befreit und durch Sublimation völlig gereinigt. Die so gewonnene Substanz bildet kleine, farblose Krystalle, die einen Schmelzpunkt von 36·8° C. besitzen. Schotten[1] gibt den

[1] Berl. Ber., 1888, 2942.

Schmelzpunkt des Piperidons zu 39—40° C. an. Meine Substanz zeigt die Löslichkeitsverhältnisse und die Reactionen des Piperidons, so dass an der Identität wohl kaum gezweifelt werden kann. Leider konnte ich eine Analyse nicht vornehmen, da die Ausbeute zu gering war. Aus 12 *g* Chlor-α-Methylglutarsäureäther erhielt ich nur einige Centigramme Piperidon. Der Grund liegt darin, dass der chlorhältige Äther beim Erhitzen eine anderweitige Zersetzung erleidet und dass das Amidoproduct bei der trockenen Destillation grösstentheils unter Ammoniakbildung und Abscheidung von Kohle total zersetzt wird. Nichtsdestoweniger wird durch die Bildung des Piperidons die δ-Stellung der OH-Gruppe in der Oxy-α-Methylglutarsäure höchst wahrscheinlich gemacht.

Das lactonsäureartige Verhalten des stickstofffreien Reactionsproductes der Nicotinsäure wird auch durch den Zerfall bei der

Trockenen Destillation

bestätigt. Nach Fittig[1] werden die Lactonsäuren bei der trockenen Destillation zersetzt und liefern:

1. Eine um 1 Molekül Kohlensäure ärmere einbasische ungesättigte Säure,
2. ein mit dieser ungesättigten Säure isomeres Lacton, und
3. eine oder mehrere, mit der angewandten Lactonsäure isomere zweibasische Säuren.

Demnach war zu erwarten, dass die aus Nicotinsäure gewonnene Substanz beim Zerfalle im Sinne der Gleichungen:

$$\underbrace{C_4H_7\left\{\begin{matrix}COOH\\ CO\\ O\end{matrix}\right.\!\!>}_{\text{Lactonsäure}} = CO_2 + \underbrace{C_5H_8O_2}_{\text{Lacton}}$$

$$C_4H_7\left\{\begin{matrix}COOH\\ CO\\ O\end{matrix}\right.\!\!> = C_4H_6\left\{\begin{matrix}COOH\\ COOH\end{matrix}\right.$$

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm., 255, 10.

eine zweibasische ungesättigte Säure $C_6H_8O_4$ und ein Lacton, beziehungsweise eine ungesättigte einbasische Säure $C_5H_8O_2$ liefert.

Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt.

Man erhält diese Körper sowohl aus dem direct gewonnenen Reactionsproducte, als auch aus der Säure, welche durch Verseifen des Äthers (*b*) dargestellt wurde, wenn man diese Substanzen aus einer Retorte unter vermindertem Drucke destillirt. Dabei geht, sobald die Temperatur über 200° C. gestiegen ist, unter Kohlensäureentwicklung ein hellgelb gefärbtes Öl über, welches beim Abkühlen zum Theile krystallisirt. Nur eine sehr geringe Menge der Säure wird unter Abscheidung von Kohle zerstört.

Die Krystalle (a_1) können vom öligen Antheile (b_1) durch Absaugen mit der Pumpe getrennt werden. Die Krystalle sind in Wasser leicht löslich und werden durch wiederholtes Umkrystallisiren endlich in Form kleiner, körniger, anscheinend monokliner, schwach glänzender Krystalle erhalten, die einen constanten, bei 133·5° C. liegenden Schmelzpunkt besitzen.

Die Säure ist in Wasser und Alkohol leicht, etwas schwierigen in Äther löslich. Benzol vermag sie nicht in Lösung zu bringen. Die Säure enthält Krystallwasser, welches bei 100° entweicht.

Die Analyse ergab Werthe, welche mit den für die Formel $C_6H_8O_4$ gerechneten völlig übereinstimmen.

0·2651 *g* Substanz gaben 0·4871 *g* Kohlensäure und 0·1345 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_6H_8O_4$
C........	50·11	50·00
H........	5·63	5·55

Die Krystallwasserbestimmung zeigt, dass die lufttrockene Säure ein Molekül Wasser enthält:

0·2998 *g* Substanz verloren bei 100° C. 0·0347 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_6H_8O_4+H_2O$
H_2O.........	11·57	11·11

Die Constitution dieser ungesättigten Säure habe ich nicht ermittelt, sondern nur nachgewiesen, dass sie leicht wieder in α-Methylglutarsäure verwandelt werden kann, wenn eine verdünnte Lösung mit Natriumamalgam längere Zeit erwärmt wird. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol wurde der Schmelzpunkt bestimmt und zu 75° C. gefunden, daraus geht die Identität hervor.

Das ölige Product (b_1) habe ich behufs Reinigung in Äther aufgenommen und mit kohlensaurem Natron, welches mit einigen Tropfen Wasser befeuchtet war, öfters geschüttelt, um die Säuren zu entfernen. Nach dem Abdunsten des Äthers blieb ein öliger Rückstand, der im Vacuum, ohne Zersetzung zu erleiden, destillirt werden konnte. Nach wiederholter Rectification erhielt ich eine farblose, ölige Flüssigkeit, die einen schwachen aromatischen Geruch besitzt und bei dem Drucke von 56 *mm* bei 222—226° C. siedet. Das Öl wird vom Wasser erst nach längerer Zeit gelöst und ertheilt demselben eine saure Reaction, durch Zugabe von Natriumcarbonat scheidet sich aus dieser Lösung ein Theil des Öles wieder ab. Verdünnte Laugen nehmen die Substanz leicht auf; aus diesen Lösungen, vorausgesetzt, dass sie nicht allzu verdünnt sind, scheidet Salzsäure die Verbindung wieder ölig ab. Die Verbindung verhält sich ähnlich wie das δ-Caprolacton und dürfte wohl als δ-Valerolacton zu bezeichnen sein.

Die Analyse lieferte indess Zahlen, welche mit den für das Lacton $C_5H_8O_2$ gerechneten nicht hinreichend übereinstimmen. Ich erhielt C 58·82% und H 7·35%, während die Theorie C 60% und H 8% verlangt. Ich beabsichtige daher grössere Mengen dieses Körpers darzustellen und vollends zu reinigen, was mir bei der geringen Menge bisher noch nicht möglich war.

Die mitgetheilten Resultate sprechen für die Richtigkeit der Ansicht, dass die aus der Nicotinsäure entstehende stickstofffreie Substanz ein Gemisch der zweibasischen δ-Oxy-α-Methylglutarsäure und der Lactonsäure darstellt. Mit dieser Auffassung stehen die Resultate, die durch die Untersuchungen über Dehydracetsäure,[1]

[1] Haitinger, Monatshefte f. Chem., 6, 105. Feist, Annal. d. Chem. u. Pharm., 257, 253.

Cumalinsäure[1] und den Äthoxyl-α-Pyrondicarbonsäureäther[2] gewonnen wurden, in nahem Zusammenhange.

Diese Säuren liefern bei der Einwirkung von Ammoniak Producte, die der Pyridinreihe angehören und sind nach den Untersuchungen von **Guthzeit** und **Dressl**, sowie von **Feist** als δ-Lactone ungesättigter Säuren zu betrachten. Dass die Pyridincarbonsäuren δ-Lactonsäuren zu bilden vermögen, erscheint daher von besonderem Interesse. Selbstverständlich sind diese Lactonsäuren, beziehungsweise Oxydicarbonsäuren, Derivate von gesättigten Säuren, da sich ihre Bildung unter Wasserstoff und Wasseraufnahme vollzieht.

Der Verlauf der Réaction, durch welche aus der Nicotinsäure die δ-Oxysäure gebildet wird, lässt sich — wie ich glaube — ziemlich ungezwungen erklären, und zwar wird zunächst aus der Nicotinsäure durch die Aufnahme von H_2 ein leicht zersetzliches Dihydroproduct gebildet, gleichzeitig muss bei Annahme der gebräuchlichen Nicotinsäureformel eine Verschiebung der doppelten Bindungen erfolgen, wie dies durch das folgende Schema zum Ausdrucke gebracht wird:

```
        CH                          CH2
      //  \                       /    \
  CH /     \ C—COOH           CH /      \ C—COOH
    |       ||        + H2 =    ||       ||
  CH \     / CH               CH \      / CH
      \\  /                       \    /
        N                           NH
```

Ein derartig constituirtes Hydroproduct muss unbedingt in der ersten Phase vorgebildet werden, denn keine der bekannten Pyridincarbonsäuren zerfällt bei der Behandlung mit Alkalien unter Ammoniakabspaltung in stickstofffreie Producte, während der Dihydrocollidindicarbonsäureäther von **Hantsch**,[3] der in Bezug der Vertheilung der Wasserstoffatome mit der angenommenen Hydronicotinsäure analog constituirt ist, sowohl bei der Einwirkung von Salzsäure, als auch durch Alkalien unter Ammoniakabspaltung in stickstofffreie Producte zerfällt.

Die intermediär gebildete Hydronicotinsäure kann durch die Einwirkung von Wasser zersetzt werden, so dass die NH-Gruppe

---

[1] **Pechmann**, Berl. Ber., 1884, 2384.

[2] **Guthzeit** u. **Dressl**, Ebenda, 1889, 1413.

[3] Annal. d. Chem. u. Pharm., 215, 11.

als NH_3 eliminirt und durch O, beziehungsweise durch $(OH)_2$ Sinne im der Gleichnng

```
        CH2                               CH2                          CH2
CH /  \ C—COOH                    CH /  \ C—COOH              CH /  \ C—COOH
   ||    ||       + H2O = NH3 +      ||    ||        oder     CH||    ||CH
CH \  / CH                        CH \  / CH                    /      \
     NH                                 O                     OH        OH
```

substituirt wird. Durch den weiteren Eintritt von 2 Molekülen Wasser könnten nun die doppelten Bindungen gelöst werden, und es müsste ein Dialdehyd von folgender Constitution zu Stande kommen:

```
       CH2                           CH2                          CH2
H  CH /  \ C—COOH    H        CH2 /  \ CH—COOH        CH2 /  \ CH—COOH
:     ||    ||     +      =   CH |      | CH       =      |      |          + 2H2O
OH CH \  / CH        OH         /\     /\                COH    COH
        O                     OH  OH OH  OH
```

Solche Dialdehyde sind aber gegen die Einwirkung von Alkalien äusserst empfindlich und lagern sich, wie dies schon von Debus[1] für das Glyoxal gezeigt wurde, in die Oxysäuren um.

Glyoxal wird schon bei gewöhnlicher Temperatur durch verdünnte Alkalien in Glycolsäure verwandelt. In ähnlicher Weise wird auch *o*-Phtalaldehyd in Phtalid,[2] das Terephtalaldehyd in *p*-Oxymethylbenzoësäure umgewandelt.

In der alkalischen Lösung wird sich aller Erwartung nach auch die Umlagerung dieses aus Nicotinsäure entstandenen Dialdehyds vollziehen, und es wird sich, je nachdem die Bildung der COOH-Gruppe an der α- oder α'-Stelle erfolgt, in der durch das Schema ersichtlich gemachten Weise

```
                              COOH
                               |
       CH2                    CH—CH2—OH
CH2 /     \ CH—COOH            |                  COOH
CH |(α') α'| CH         =     CH2         oder     |
   /\     /\                   |                  CH—CH2—CH2—CH2OH
 OH  OH OH  OH                CH2                  |
                               |                  COOH
                              COOH
```

---

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm., 110, 323.

[2] Hjelt, Berl. Ber., 1885, 2879.

eine δ-Oxy-α-Methylglutarsäure oder eine δ-Oxy-n-Propylmalonsäure bilden können.

Die δ-Oxy-n-Propylmalonsäure konnte ich unter den Reactionsproducten nicht auffinden, sie scheint überhaupt nicht gebildet worden zu sein, denn sonst hätte ich aus den Äthern bei der Reduction neben α-Methylglutarsäure n-Propylmalonsäure bekommen müssen.

Ich habe mich bemüht, die einzelnen Zersetzungsphasen festzuhalten, habe aber, da die intermediär gebildeten Producte ausserordentlich zersetzlich sind, bis jetzt nur negative Resultate erzielt. Erst in letzter Zeit konnte ich einer Dihydronicotinsäure habhaft werden, die, sowie mir ausreichendes Untersuchungsmaterial zur Verfügung steht, näher untersucht werden soll.

II. Verhalten der Isonicotinsäure.

Die Isonicotinsäure muss bei gleicher Reactionsweise endlich unter Abgabe von Ammoniak ein Dialdehyd intermediär bilden, welches die durch die Formel ausgedrückte Zusammensetzung

```
            COOH
              |
             CH
            /  \
        CH       CH2
         |        |
  (α')  COH      COH  (α)
```

besitzt. Dieses Dialdehyd wird in der alkalischen Lösung eine Umlagerung erfahren, durch welche, gleichgiltig ob die Bildung der COOH-Gruppe an der α- oder α'-Stelle erfolgt, eine δ-Oxyäthylbernsteinsäure entstehen wird.

Diese Voraussetzung ist durch die Versuche bestätigt worden. Man erhält das stickstofffreie Zersetzungsproduct aus Isonicotinsäure sehr leicht, denn sie gibt bei der Einwirkung von Natriumamalgam den Stickstoff sehr rasch und quantitativ als Ammoniak ab. Die Darstellung wird auf folgende Weise durchgeführt:

In die zum Sieden erhitzte Lösung von 30 *g* isonicotinsaurem Natron in 1·2 *l* Wasser wird 4% Natriumamalgam eingetragen. Dadurch nimmt die Flüssigkeit allmälig eine intensiv gelbe Farbe an und beginnt Ammoniak zu entwickeln. Nach zwei- bis dreistündigem Erhitzen entfärbt sich die Lösung und wird, da der

Zersetzungsprocess nunmehr beendet ist, mit Salzsäure angesäuert und hierauf zur Trockene abgedampft. Der Salzrückstand wird öfters mit absolutem Alkohol extrahirt. Nach dem Abdestilliren erhält man einen gelblich braun gefärbten Syrup, der in Ätheralkohol aufgenommen wird, um eine kleine Menge von Chlornatrium zu entfernen. Der Rückstand, welcher nach dem Verjagen des Äthers und Alkohols erhalten wird, kann in wässeriger Lösung entfärbt werden.

Die Säure krystallisirt, wenn die zur Syrupsdicke eingedampfte Lösung einige Monate im Exsiccator über Schwefelsäure stehen gelassen wird. Die ganz erstarrte Masse kann durch Anrühren mit etwas Ätheralkohol so weit gebracht werden, dass durch Absaugen eine Trennung der Lauge vorgenommen werden kann. Die Krystalle sind ausserordentlich klein, sind zerfliesslich und können durch Umkrystallisiren nicht gereinigt werden, weil diese Lösung wieder einer langen Zeit bedarf, um kleine, von der Mutterlauge kaum zu trennende Krystalle abzuscheiden. Auch durch andere Lösungsmittel konnte ein besseres Resultat nicht erzielt werden.

Die Salze der Säure sind so wie die Salze der δ-Oxy-α-Methylglutorsäure amorph. Ich habe weder die Salze noch die Säure analysirt.

Die Äther, welche durch die Einwirkung von Alkohol und Salzsäure auf die Säure entstehen, haben sich zu einer näheren Untersuchung geeignet. Die Darstellung derselben habe ich in der früher beschriebenen Weise vorgenommen.

Die mit Salzsäure gesättigte alkoholische Lösung wird nach dem Verjagen des überschüssigen Alkohols im Vacuum destillirt, zwischen 185 und 250° C. geht die ganze Masse unzersetzt über. Durch systematisches Fractioniren kann das Rohdestillat in zwei constant siedende Theile zerlegt werden. Die Fraction (a_2) siedet unter 63 *mm* Druck bei 188—191° C., der zweite Theil (b_2) bei 240—244° C.

Untersuchung von (a_2).

Die Fraction (a_2) ist ein vollkommen farbloses, chlorhältiges Öl, welches specifisch schwerer als Wasser ist. Die Substanz ist nahezu geruchlos und in Wasser so gut wie unlöslich. Die

gewöhnlichen Lösungsmittel, wie Benzol, Äther und Alkohol, nehmen den Äther in jedem Verhältnisse auf. Der Siedepunkt liegt unter 63 *mm* Druck bei 189° C.

Die Analyse ergab Zahlen, die mit den für die Formel $C_{10}H_{17}ClO_4$ gerechneten vollkommen übereinstimmen.

I. 0·2134 *g* Substanz gaben 0·4018 *g* Kohlensäure und 0·1376 *g* Wasser.

II. 0·5002 *g* Substanz gaben 0·2998 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_{10}H_{17}ClO_4$
C	51·13	—	50·74
H	7·13	—	7·18
Cl	—	14·82	15·01

Der Äther lässt sich durch Erhitzen mit Wasser auf 100° unter Abspaltung von Salzsäure verseifen und in die ursprüngliche Säure rückverwandeln, die aus der Lösung leicht durch Abdampfen wieder gewonnen werden kann.

Untersuchung von (b_2).

Der zweite, zwischen 240 und 244° siedende Antheil ist chlorfrei und stellt eine dicke, farblose, ölige Masse dar, die, auf —20° abgekühlt, zähflüssig wird. Der Siedepunkt konnte der geringen Quantität wegen nicht genau ermittelt werden, er dürfte um 240° C. liegen (bei 60 *mm*).

Die Analyse ergab Werthe, die zur Formel $C_8H_{12}O_4$ führten:

0·2712 *g* Substanz gaben 0·5579 *g* Kohlensäure und 0·1703 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_8H_{12}O_4$
C	56·10	55·81
H	6·97	6·97

Der Äther lässt sich leicht verseifen und liefert durch geeignete Behandlung mit Barytwasser ein Baryumsalz, welches eine amorphe, farblose, gummiartige Masse darstellt. Eine Baryumbestimmung, die ich in einer bei 220° zur Gewichtsconstanz

getrockneten Probe ausgeführt habe, ergab einen auf die Formel $C_6H_8BaO_5$ stimmenden Werth:

0·6948 *g* Substanz gaben 0·5482 *g* Baryumsulfat.

In 100 Theilen:

		$C_6H_8BaO_5$
Ba........	46·57	46·12

Die aus dem Barytsalze durch genaues Ausfällen mit Schwefelsäure hergestellte Säure ist identisch mit dem ursprünglichen, aus Isonicotinsäure gewonnenen Reactionsproducte, wie dies die folgenden Versuche zeigen.

Einwirkung von Jodphosphor.

Wird der Äther *b* oder die durch Natriumamalgam aus Isonicotinsäure gewonnene oder die aus dem Äther *a* abgeschiedene Säure mit Jodphosphor behandelt, so entsteht eine Säure von der Zusammensetzung $C_6H_9JO_4$.

Die Reaction wird mit Vortheil in folgender Weise ausgeführt: 20 *g* Jodphosphor (PJ_2) werden mit einer Lösung von 5 *g* Substanz in Wasser (sp. Gew. 1·3) übergossen; sobald sich die anfänglich eintretende stürmische Reaction mässigt, erwärmt man so lange auf 100°, bis der Überschuss des Jodphosphors zersetzt ist, wozu allenfalls noch einige Tropfen Wasser beizugeben sind.

Nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer strahlig krystallinisch gelb gefärbten Masse; sie wird auf einem Saugfilter von den sauren Mutterlaugen befreit, dann auf Thonplatten ausgebreitet und im Exsiccator getrocknet.

Das fein gepulverte Rohproduct wird mit Chloroform gewaschen, um freies Jod zu entfernen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Essigäther kann die Substanz in farblosen, kleinen, monoklinen, zu Krusten verwachsenen Krystallen erhalten werden; dieselben sind in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie Äther, Essigäther, Benzol und Alkohol leicht löslich. In Wasser ist die Verbindung zerfliesslich, die Lösung erleidet aber bei längerem Stehen Zersetzung. Der Schmelzpunkt der reinen Säure liegt bei 152° C. (uncorr.); etwas über diese Temperatur erhitzt, tritt Zersetzung ein.

Die Analyse, die mit einer im Vacuum getrockneten Substanz ausgeführt wurde, gab Zahlen, die mit den für die Formel $C_6H_9JO_4$ gerechneten vollkommen übereinstimmen:

I. 0·4731 *g* Substanz gaben 0·4705 *g* Kohlensäure und 0·1409 *g* Wasser.

II. 0·4102 *g* Substanz gaben 0·3522 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_6H_9JO_4$
C........	27·12	—	26·47
H........	3·30	—	3·30
J........	—	46·40	46·69

Die Säure ist als Monojodäthylbernsteinsäure zu bezeichnen, weil sie, mit Zink und Schwefelsäure behandelt, Äthylbernsteinsäure liefert. Diese Umsetzung findet schon bei niederer Temperatur statt. Nach beendeter Einwirkung wird durch Ausschütteln mit Äther der Flüssigkeit das Reactionsproduct entzogen, es hinterbleibt als licht gefärbter Syrup, der bald krystallinisch erstarrt.

Die Krystalle sind in Benzol leicht löslich und besitzen, daraus umkrystallisirt, alle Eigenschaften, die Huggenberg[1] für die Äthylbernsteinsäure angibt, der Schmelzpunkt wurde bei 98·7° C. (uncorr.) gefunden.

Die Analyse der krystallwasserfreien, getrockneten Substanz ergab Zahlen, die die erwartete Identität zweifellos erscheinen lassen:

0·2955 *g* Substanz gaben 0·5399 *g* Kohlensäure und 0·1825 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_6H_{10}O_4$
C........	49·82	49·31
H........	6·86	6·84

Wird eine wässerige Lösung der jodhältigen Säure mit Silberoxyd gelinde erwärmt, so bildet sie unter Abscheidung von

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm., 192, 149.

Jodsilber ein lösliches Silbersalz, welches durch Abdampfen in Form kleiner perlmutterglänzender Krystallschuppen gewonnen werden kann.

Das Silbersalz ist ziemlich beständig, selbst gegen Lichteinfluss, und liefert bei der Analyse Zahlen, die zur Formel $C_6H_7AgO_4$ führten.

0·3034 *g* Substanz gaben 0·3248 *g* Kohlensäure, 0·0779 *g* Wasser und 0·1305 *g* Silber.

In 100 Theilen:

		$C_6H_7AgO_4$
C	29·19	28·68
H	2·85	2·78
Ag	43·01	43·02

Die durch Schwefelwasserstoff entsilberte Lösung des Salzes liefert ein Product, welches mit der ursprünglich gewonnenen Oxyäthylbernsteinsäure identisch ist; denn dieses gibt bei Behandlung mit Jodphosphor wieder Monojodäthylbernsteinsäure.

Die aus Isonicotinsäure gewonnene stickstofffreie Säure ist wohl als δ-Oxyäthylbernsteinsäure zu bezeichnen, weil sie in analoger Weise wie die früher beschriebene δ-Oxy-α-Methylglutarsäure entsteht und bei den angeführten Reactionen (Ätherbildung, Zusammensetzung der Salze, Einwirkung von Jodphosphor) ihr lactonartiges Verhalten documentirt.

III. Verhalten der Picolinsäure.

Mit derselben Leichtigkeit wie die Isonicotinsäure entlässt auch die Picolinsäure ihren Stickstoff als Ammoniak bei der Einwirkung von Natriumamalgam in schwach alkalischer Lösung.

Die Darstellung des stickstofffreien Reactionsproductes nimmt man genau so vor, wie es bei der Isonicotinsäure angegeben ist, und treten dieselben Erscheinungen auf, die dort beobachtet worden sind.

Die Substanz ist ebenfalls nur schwierig im krystallinischen Zustande erhältlich, zerlegt sich zum Theile beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasser und bildet flüchtige Producte, auf deren nähere Untersuchung ich wegen Mangel an

Material vorläufig nicht eingehen konnte. Diese Zersetzlichkeit ist offenbar die Ursache, dass die Zahlen, die ich seinerzeit bei der Analyse dieser Substanz erhalten habe, unrichtig sind, denn damals habe ich für die Analyse die Säure bei 120° C. zur Gewichtsconstanz getrocknet.

Die Säure, die im Aussehen den Reactionsproducten der Nicotin- und Isonicotinsäure gleicht, liefert nur amorphe, für eine Untersuchung ungeeignete Salze. Ätherartige Producte werde ich erst, sobald ich in den Besitz von Picolinsäure gelangt sein werde, darstellen.

Aus der Picolinsäure kann, nach dem früher dargelegten Reactionsverlaufe, durch die Einwirkung von Natriumamalgam nur eine Säure entstehen, deren Constitution durch die Formel

```
              CH2
            /     \
        CH2         CH2
         |           |
    (α') |       (α) | C—COOH
       COOH          |
                     OH
```

ausgedrückt wird, welche als δ-Oxy-*n*-Adipinsäure zu bezeichnen ist, denn die Entstehung einer Ketoaldehydsäure, welche hervorgehen müsste, im Falle sich die Umlagerung an der α-Stelle vollziehen würde, ist von vornherein nicht wahrscheinlich. Dass wirklich eine Säure von obiger Zusammensetzung gebildet wird, erscheint durch die Resultate, welche ich durch die

Einwirkung von Jodphosphor

erzielte, bestätigt, denn es bildet sich aus dem aus Picolinsäure gewonnenen Producte die normale Adipinsäure. Die Darstellung derselben verwirklicht man auf folgende Art:

10 *g* einer syrupdicken Lösung des Reactionsproductes (spec. Gew. 1·3) werden mit 20 *g* Jodphosphor (PJ_2) zusammengebracht, sobald die eintretende heftige Reaction sich mässigt. wird erhitzt bis aller Jodphosphor zerstört ist.

Die dicke, hellgelb gefärbte Masse wird mit Wasser verdünnt und mit Äther extrahirt, nach dem Abdestilliren des Äthers erhält man eine ölige Flüssigkeit, die alsbald krystallinisch erstarrt. Durch Absaugen der Mutterlaune wird die krystallinische

Ausscheidung vorgereinigt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Essigäther völlig rein erhalten. Dieses Product liefert, aus Wasser krystallisirt, grosse, farblose, zu Drusen verwachsene, schwach glänzende Krystalle, die einen Schmelzpunkt von 151° C. (uncorr.) besitzen.

Dieser Schmelzpunkt, sowie die Analyse zeigen, dass die Substanz identisch mit der von Arppe[1] zuerst dargestellten Adipinsäure ist:

0·2904 *g* Substanz gaben 0·5308 *g* Kohlensäure und 0·1819 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_6H_{10}O_4$
C........	49·84	49·31
H........	6·95	6·84

Die kleine Schmelzpunktdifferenz (Arppe gibt 148—149° an) liess mir es anfänglich zweifelhaft erscheinen, ob wirklich Adipinsäure vorlag, und ich habe desshalb das Ammonsalz, welches Arppe krystallographisch bestimmt hat, ebenfalls dargestellt, mit diesem verglichen und dadurch meine Zweifel behoben.

Das Ammonsalz scheidet sich beim langsamen Verdunsten einer ammoniakalischen Lösung der Säure in glasglänzenden, farblosen Tafeln ab, die eine ziemliche Grösse erreichen. Das Salz ist krystallwasserfrei. Die Ammonbestimmung, die mit der im Vacuum getrockneten Substanz ausgeführt wurde, ergab:

0·2712 *g* Substanz lieferten 0·2852 *g* Platin.

Daher enthalten 100 Theile:

		$C_6H_8(NH_4)_2O_4$
NH_3.......	18·40	18·83

Herr Prof. v. Lang, der die Güte hatte, den krystallographischen Vergleich vorzunehmen, theilt Folgendes mit:

Krystallsystem: $ac = 98°16'$
$a:b:c = 0·9830:1:0·6919$
Beobachtete Formen: 100, 110, 011, $\bar{2}01$.

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm., 149, 220.

Diesem Axensystem entsprechen die Winkel:

		Arppe
$100 \, . \, 001$	$= 81°44'$	82°
$110 \, . \, \bar{1}10$	$= 110 \ 52$	114
$001 \, . \, 0\bar{1}1$	$= 88 \ 28$	87

Die Krystalle sind tafelförmig durch das Vorherrschen der Fläche 100.

Demnach sind die untersuchten Krystalle mit den von Arppe gemessenen identisch.

Die Bildung der *n*-Adipinsäure macht es wahrscheinlich, dass das Reactionsproduct der Picolinsäure als δ-Oxy-*n*-Adipinsäure aufzufassen ist.

Ich behalte mir vor, die Richtigkeit dieser Auffassung durch weitere Untersuchungen, die ich auch auf die mehrbasischen Pyridincarbonsäuren ausdehnen werde, zu beweisen.

XXI. SITZUNG VOM 23. OCTOBER 1890.

Der Secretär legt das erschienene Heft IV—VII (April bis Juli) des 99. Bandes, Abtheilung III. der Sitzungsberichte vor.

Es gelangt ein Schreiben des w. M. Herrn Hofrathes Dr. Ludwig Boltzmann zur Verlesung, worin derselbe anzeigt, dass er einem Rufe der Universität München Folge geleistet und in das Ausland übergetreten sei.

Der Secretär überreicht eine Abhandlung von Dr. Gustav Jäger in Wien, betitelt: „Die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsmolekeln".

Ferner legt der Secretär ein versiegeltes Schreiben von Herrn J. Richard Harkup in Krems a. D. behufs Wahrung der Priorität vor, welches nach der Angabe des Übersenders die Beschreibung einer von ihm gemachten Erfindung hinsichtlich der Patronenhülsen für Hinterladerwaffen enthält.

Das w. M. Herr Prof. Lieben überreicht eine Abhandlung des Dr. Bohuslav Brauner in Prag, betitelt: „Volumetrische Bestimmung des Tellurs." I. Theil. Eine maassanalytische Studie.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. Dr. Constantin Freih. v. Ettingshausen in Graz übersendet eine Abhandlung, betitelt: „Über fossile *Banksia*-Arten und ihre Beziehung zu den lebenden".

Volumetrische Bestimmung des Tellurs, eine maassanalytische Studie, I. Theil

von

Dr. **Bohuslav Brauner.**

Einleitung.

In meinen Untersuchungen über das Tellur brauchte ich eine Methode, welche mir erlauben würde, dasselbe möglichst rasch und doch genau quantitativ zu ermitteln. Die bisherigen wenigen gewichtsanalytischen Bestimmungsmethoden erfordern viel Zeit und da sie gewogene Filter voraussetzen, so sind sie auch nicht sehr genau. In meiner Abhandlung über das Atomgewicht des Tellurs[1] habe ich schon darauf hingewiesen, mit welchen Fehlern die auf die Wägung des reducirten Tellurs gegründete Methode behaftet ist.

Maassanalytische Methoden zur Bestimmung des Tellurs gab es bisher nicht — dieses Gebiet ist eine Tabula rasa. Es ist mir gelungen, mehrere diesem Zwecke entsprechende Methoden auszuarbeiten. Dieselben sind theils im Principe neu, zum Theil beruhen sie auf der Anwendung von zur Bestimmung anderer Elemente dienenden Methoden.

Zur Fortsetzung meiner Untersuchungen über das Tellur wurde mir von der kaiserl. Akademie Wissenschaften zu Anfang des Jahres 1890 wieder eine reichliche Subvention ertheilt, für welche ich der hohen Akademie meinen innigsten Dank auszusprechen die Ehre habe.

---

[1] Monatshefte für Chemie, 10, 411—457.

Erste Methode.

Princip. Salzsaure Lösungen von Tellurdioxyd werden durch Zinnchlorür reducirt unter Ausscheidung von freiem Tellur und Bildung von Zinnchlorid.

Schema:

a) $TeCl_4 + 2SnCl_2 = Te + 2SnCl_4$ oder

b) $H_2TeO_3 + 2SnCl_2 + 4HCl = Te + 2SnCl_4 + 3H_2O$ oder

c) $TeO_2 + 2SnCl_2 + 4HCl = Te + 2SnCl_4 + 2H_2O$.

Das überschüssige unreducirte Zinnchlorür wird mit Jodlösung zurücktitrirt:

d) $SnCl_2 + 2HCl + J_2 = SnCl_4 + 2HJ$.

Erfordernisse:

α) Eine Lösung von Zinnchlorür. Man kocht etwa 80 *g* granulirtes Zinn mit etwa 200 cm^3 Salzsäure so lange noch Wasserstoffentwicklung stattfindet, giesst ab, setzt zu den erhaltenen 150 cm^3 noch 450 cm^3 Salzsäure und verdünnt endlich mit Wasser zu 1 *l*. Die Lösung, welche mit Wasser noch mehr verdünnt werden kann, je nachdem man grössere oder kleinere Mengen von Tellur bestimmen will, wird in einer Kohlensäureatmosphäre aufgehoben.

β) Eine Jodlösung, enthaltend im Liter 7 *g* Jod und 10 *g* Jodkalium.

Ausführung. Man bringt die salzsaure Lösung des Tellurdioxyds in einen Messkolben (ich verwendete solche von 100 cm^3 Inhalt) und setzt unter Erwärmen die Zinnlösung hinzu. Solange letztere noch nicht vorwaltet, ist die Flüssigkeit von feinpulverigem Tellur getrübt, klärt sich aber sofort, besonders nach dem Aufkochen, sobald das Zinnchlorür vorwaltet. Nachdem man sich durch Zusatz einer kleinen Menge Zinnchlorür überzeugt hat, dass keine weitere Fällung mehr stattfindet, so verdünnt man mit (wenn möglich luftfreiem) Wasser bis zur Marke und verdrängt die Luft aus dem Halse des Kölbchens durch Zusatz von etwas Natriumbicarbonat. Man kühlt den Kolben auf gewöhnliche Temperatur ab und ermittelt während des Erkaltens das Verhältniss zwischen der Jod- und Zinnlösung. Nach dem Erkalten füllt man mit Wasser bis zur Marke und bestimmt in einem aliquoten Theile der klaren, über dem Tellur stehenden

Lösung durch Titration mit Jod die Menge des überschüssigen Zinnchlorürs. Sollten noch Tellurtheilchen in der klaren Lösung schweben, so filtrirt man sie durch ein trockenes Faltenfilter oder die von Fessenden[1] beschriebene Modification desselben, da feinvertheiltes Tellur bei Gegenwart von Salzsäure, Jodlösung langsam entfärbt. Die verbrauchte Menge Jodlösung wird auf das ganze Volum von 100 cm^3 umgerechnet (das geringe, von Tellur eingenommene Volum kann vernachlässigt werden, da 1 *g* Tellur nur 0·16 cm^3 einnimmt) und die derselben entsprechende Menge Zinnchlorür von dem zur Fällung verwendeten Volum abgezogen, woraus das zur Fällung des Tellurs dienende Volum Zinnlösung resultirt.

Es sollte zunächst ermittelt werden, ob die Reaction zwischen Zinnchlorür und einer salzsauren Lösung von Tellurdioxyd[2] nach der durch das obige Schema *a)*, *b)*, *c)* ausgedrückten Gleichung verläuft.

Zunächst wurden die nach der Ausfällung des Tellurs durch Zinnlösung erhaltenen Filtrate auf Tellur geprüft, aber frei davon gefunden, so dass die Fällung durch Zinnchlorür als vollständig angesehen werden muss.

Ferner suchte ich durch Ermitteln des Verhältnisses der Jodlösung einerseits zur arsenigen Säure, anderseits zur Zinnlösung, die Volumina von Jod- und Zinnlösung zu berechnen, welche einem bestimmten Gewicht Tellurdioxyd entsprechen.

Die folgende Proportion drückt das Äquivalenzverhältniss der genannten Stoffe aus: $As_2O_3 : 4J : 2SnCl_2 : TeO_2$, d. h. dieselbe Jodmenge, welche 198 Theile (1 Mol.) arsenige Säure in Arsensäure überführt, gibt auch die Menge Zinnchlorür an, welche 159·6 Theile (1 Mol.) Tellurdioxyd reducirt.

(1)[3] 10 cm^3 einer $^1/_{10}$ normalen Lösung von Natriumarsenit, enthaltend 0·0495 *g* As_2O_3 ($^1/_{4000}$ Mol. Gew.) erforderten 17·15 cm^3

---

[1] Fessenden, Chem. News, **60**, 102.

[2] Dieselbe enthält, so lange sie concentrirt ist, hauptsächlich Tellurtetrachlorid und ist grünlichgelb; beim Verdünnen wird sie farblos und enthält tellurige Säure neben Salzsäure.

[3] Die eingeklammerten fetten Zahlen bezeichnen hier und weiter unten die Nummern der Versuche.

Jodlösung. Die äquivalente Menge Tellurdioxyd beträgt 0·0399 *g* ($^1/_{4000}$ Mol. Gew.).

0·4803 *g* Tellurdioxyd wurden in Salzsäure gelöst und mit Zinnlösung gefällt. Verwendet wurden 55 cm^3 der letzteren, wovon 5 cm^3 = 47·65 cm^3 Jodlösung. Das Filtrat erforderte 316·5 cm^3 Jodlösung = 33·17 cm^3 Zinnlösung, so dass zur Reduction 55—33·17 = 21·83 cm^3 Zinnlösung = 208·0 Jodlösung verbraucht wurden. Da 17·15 cm^3 letzterer 0·0495 *g* As_2O_3 entsprechen und 0·0399 *g* TeO_2 entsprechen sollen, so berechnet sich die verwendete Menge Jodlösung zu 206·5 cm^3 und die zur Reduction dienende Zinnlösung zu 21·66 cm^3, was mit den wirklich verbrauchten Mengen Jodlösung = 208 cm^3 und Zinnlösung = 21·83 cm^3 so gut übereinstimmt, als dies mit Rücksicht auf die verschiedenen und nur indirect zu vergleichenden Functionen der in Reaction tretenden Körper zu erwarten ist. Weitere Versuche dieser Art ergaben ein gleich annäherndes Resultat.

Der Verlauf der Reaction wurde noch nach einer zweiten Methode controlirt, indem von der folgenden einfacheren Proportion ausgegangen wurde: $TeO_2 : 2SnCl_2 : 4J$. Den Ausgang bildete eine gewogene Menge reines Jod, auf welches die Jod- und Zinnlösung in bekannter Weise gestellt wurde.

(2) 0·4499 *g* trockenes und bei Gegenwart von Jodkalium resublimirtes Jod in Jodkalium gelöst, erforderte zur Entfärbung, d. h. oxydirte 32·42 cm^3 Zinnlösung, deren 20 cm^3 36·6 cm^3 Jodlösung entfärbten, so dass 1 cm^3 der Jodlösung 0·0075833 *g* reines Jod repräsentiren. Da aber 126·85 Theile Jod 39·9 Theilen ($^1/_4$ *g* Mol.-Gew.) Tellurdioxyd äquivalent sind, so repräsentirt 1 cm^3 Jod 0·0023853 *g* TeO_2.

Eine Lösung von 0·1765 *g* TeO_2 in Salzsäure wurde mit 11 cm^3 Zinnchlorür gekocht, wovon 1 cm^3 = 8·83 cm^3 Jod. Zur Rücktitrirung wurde verbraucht 22·5 cm^3 Jod = 2·548 cm^3 Zinnchlorür, so dass zur Reduction 8·45 cm^3 $SnCl_2$, entsprechend 74·63 cm^3 Jodlösung verbraucht wurden. Daraus berechnet sich das Gewicht des gefundenen Tellurdioxyds zu 74·63 × 0·0023853 = 0·1780 *g*, statt der eingewogenen 0·1765 *g*.

(3) Ein in gleicher Weise ausgeführter Versuch ergab: Verwendet 11·0 cm^3 $SnCl_2$; zurück 23·15 cm^3 Jod; zur Reduction

$8 \cdot 378\ cm^3\ SnCl_2 = 73 \cdot 98\ cm^3$ Jod $= 0 \cdot 17646\ g\ TeO_2$, statt der eingewogenen $0 \cdot 1765\ g$.

Auch diese beiden Versuche zeigen, dass die Reaction zwischen Zinnchlorür und Tellurdioxyd dem Eingangs angeführten Schema entspricht.

Es ist jedoch in der maassanalytischen Praxis gebräuchlich, den Titre der empirischen Lösungen auf gewogene Mengen der reinen, später zu bestimmenden Substanzen einzustellen, und nach diesem Princip wurden die folgenden Versuche angestellt.

Die Concentration der Zinnlösung variirte in jeder Versuchsreihe und betrug in den Versuchen

4—7 .....1 $cm^3\ SnCl_2 = 14 \cdot 1\ cm^3$ Jod $= 0 \cdot 02231\ g\ TeO_2$,
8—10 .....1 $cm^3\ SnCl_2 = 16 \cdot 8\ cm^3$ Jod $= 0 \cdot 03931\ g\ TeO_2$,
11—12 .....1 $cm^3\ SnCl_2 = 8 \cdot 83\ cm^3$ Jod $= 0 \cdot 02089\ g\ TeO_2$,
13—14 .....1 $cm^3\ SnCl_2 = 1 \cdot 85\ cm^3$ Jod $= 0 \cdot 00431\ g\ TeO_2$.

	$SnCl_2$ zugefügt	Jod $= SnCl_2$ zurück		$SnCl_2$ zur Reduction	TeO_2 eingewogen	TeO_2 gefunden
(4)	25 cm^3	79·5 cm^3	5·63 cm^3	19·37 cm^3	0·4322	—
(5)	21	54·8	3·90	17·20	0·3845	0·3839
(6)	55	116·0	8·23	46·77	1·0436	1·0492
(7)	17	89·1	6·32	10·68	0·2348	0·2383
(8)	5	8·5	0·51	4·49	0·1765	—
(9)	14	163·1	9·43	4·57	0·1765	0·1797
(10)	6	26·0	1·55	4·45	0·1765	0·1750
(11)	11	22·5	2·55	8·45	0·1765	—
(12)	11	23·2	2·62	8·38	0·1765	0·1750
(13)	23	4·65	2·51	20·49	0·0883	—
(14)	25	7·85	4·24	20·76	0·0883	0·0895

Kritik der Methode.

Die Methode gibt, wie die angeführten Versuche zeigen, annähernd genaue Resultate. Sie besitzt die folgenden Fehlerquellen:

Die Zinnchlorürlösung ist an der Luft sehr leicht oxydirbar und ihre Stärke nimmt im Laufe des Versuches beständig ab, besonders während des Aufkochens, des Erkaltens und der nachfolgenden Filtration, wie der folgende Versuch zeigt.

(**15**) 2 *cm*³ $SnCl_2$ erforderten 33·6 *cm*³ Jodlösung. Weitere 2 *cm*³ wurden mit Wasser verdünnt, aufgekocht, auf 100 *cm*³ verdünnt und erkalten lassen. 20 *cm*³ der Lösung erforderten 6·68 *cm*³ Jod, also das Ganze 33·4 *cm*³ Jod. Von der filtrirten Lösung erforderten 20 *cm*³ 6·64 *cm*³ Jod, also das Ganze 33·2 *cm*³ Jod. In Folge der Oxydation ist die Stärke der Lösung von 2·00 auf 1·98 gesunken.

Diese Fehlerquelle hat zur Folge, dass man den Überschuss des Zinnchlorürs etwas geringer und die Menge des Tellurs etwas grösser findet, doch lässt sich dies vermeiden, wenn man jene durch einen blinden Versuch ermittelte Correction bei der Bestimmung anbringt. Bei der letzten (vergleichenden) Berechnungsweise ist dies jedoch nur dann von einigem Einfluss, wenn das Volum des überschüssig zugesetzten Zinnchlorürs stark variirt.

Möglicherweise ist auch die ungleiche Menge anwesender Salzsäure von Einfluss, auch fällt vielleicht mit dem Tellur etwas Zinn als Tellurzinn nieder, was aber mit Bestimmtheit nicht nachgewiesen werden konnte. Doch scheint es, dass diese Fehlerquellen die Resultate in zu ungleicher Weise nicht beeinflussen.

Anwendung der Methode.

Handelt es sich darum, das Tellur in salzsaurer Lösung rasch zu bestimmen, so gibt die Methode ganz brauchbare Resultate, wie die folgende Analyse des basischen Tellursulfats beweist.

(**16**) 0·3198 *g* Tellursulfat wurden in Salzsäure gelöst und mit 15 *cm*³ $SnCl_2$ gefällt. Der Überschuss des letzteren erforderte 32·75 *cm*³ Jod = 3·39 *cm*³ $SnCl_2$, so dass 11·61 *cm*³ $SnCl_2$ in Thätigkeit traten. Da im Versuch (1) 21·83 *cm*³ derselben Zinnlösung 0·4803 *g* TeO_2 reducirten, so entsprechen die 11·61 *cm*³ Zinnlösung 0·25544 *g* TeO_2. Dies ergibt in 100 Theilen des Salzes:

	Für $Te_2O_4.SO_3$ berechnet	Gefunden
TeO_2	79·95	79·88.

Zweite Methode.

Salzsaure Lösungen von Arsen- oder Antimontrioxyd werden bekanntlich durch Chromsäure — nach Kessler — zu den Pentaverbindungen, d. h. Arsen- und Antimonsäure, oxydirt.

Ich versuchte, die zweite volumetrische Bestimmungmethode des Tellurs auf eine analoge Reaction der tellurigen Saure zu begründen, indem ich voraussetzte, dass der Vorgang nach dem folgenden Schema verlaufen wird:

a) $3H_2TeO_3+K_2Cr_2O_7+8HCl = 3H_2TeO_4+2KCl+Cr_2Cl_6+4H_2O$ oder

b) $3TeO_2+K_2Cr_2O_7+8HCl=3TeO_3+2KCl+Cr_2Cl_6+4H_2O$, oder auch

c) $3TeO_2+K_2Cr_2O_7+4H_2SO_4=3TeO_3+K_2SO_4+Cr_2(SO_4)_3+4H_2O$.

Bei den Bestimmungen wurde genau das in Lehrbüchern der quantitativen Analyse beschriebene Verfahren eingehalten, indem eine salzsaure, mit Wasser verdünnte Lösung der tellurigen Säure mit überschüssiger Lösung von Kaliumdichromat versetzt wurde. Nach einiger Zeit wurde eine mit etwas Schwefelsäure versetzte Auflösung von Ammoniumferrosulfat so lange hinzugefügt, bis ein Tropfen der Lösung mit einer verdünnten frischen Lösung von Ferridcyankalium eben eine Blaufärbung hervorbrachte. In derselben Weise wurde das Verhältniss zwischen der Eisen- und der Chromlösung ermittelt.

Es wurde eine Reihe orientirender Versuche angestellt, um zu ermitteln, ob die Reaction zwischen Chromsäure und telluriger Säure dem durch das Schema *a)*, *b)*, *c)* angedeuteten Vorgang entspricht.

2·5 *g* Kaliumbichromat wurden in 1 *l* Wasser gelöst. 10 cm^3 dieser Auflösung oxydirten 2·83 cm^3 einer Lösung von Ammoniumferrosulfat. Der Titre wurde zunächst auf arsenige Säure gestellt.

(17) 0·048 *g* Arsentrioxyd wurden in salzsaurer Lösung nach Kessler titrirt. Verbraucht wurden 24 cm^3 Chromlösung und zurück 1·52 cm^3 Eisenlösung = —5·37 cm^3 Chromat, d. h. Chromlösung zur Oxydation = 18·63 cm^3. Nun oxydirt aber die gleiche Menge Chromlösung 198 Theile As_2O_3 (1 Mol.) und

319·2 Theile TeO_2 (2 Mol.), also 18·63 *cm*³ Chromlösung oxydiren 0·07738 *g* TeO_2. Die zu den folgenden Versuchen verwendete Quantität von 0·0737 *g* TeO_2 würde demnach **17·3** *cm*³ Chromlösung erfordern.

(**18**) Die weitere Einstellung wurde auf eine Lösung von Ferrosulfat von bekanntem Gehalt ausgeführt. 0·1064 *g* Eisen in schwefelsaurer Lösung erforderten 35·93 *cm*³ Chromlösung. Da nach dem Schema *d)* $6\,FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + 7\,H_2SO_4 = 3\,Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7\,H_2O$ dieselbe Menge Chromlösung 336 Theile Eisen (6 Atome) und 478·8 Theile TeO_2 (3 Mol.) oxydirt, so oxydirt 1 *cm*³ der obigen Chromlösung 0·004218 *g* TeO_2. Es erfordern also 0·0737 *g* Tellurdioxyd **17·5** *cm*³ Chromlösung.

Der Wirkungswerth der Chromlösung kann noch aus dem Bichromatgehalt berechnet werden. Da 295·36 Theile $K_2Cr_2O_7$ (1 Mol.) 478·8 Theile TeO_2 (3 Mol.) oxydiren, so repräsentirt 1 *cm*³ der Chromlösung 0·00415 *g* TeO_2. Die verwendete Quantität von 0·0737 *g* TeO_2 würde also **17·8** *cm*³ Chromatlösung erfordern. Es folgen die ausgeführten Versuche.

	$K_2Cr_2O_7$ zugefügt	$FeSO_4 = K_2Cr_2O_7$ zurück		$K_2Cr_2O_7$ zur Oxydation	H_2O anwesend	Conc. HCl anwesend	H_2SO_4 ¹/₁ anwesend
(**19**)	36 *cm*³	4·6 *cm*³	−16·3 *cm*³	19·7 *cm*³	100 *cm*³	20 *cm*³	—
(**20**)	35	4·4	−15·5	19·5	10	—	10 *cm*³
(**21**)	36	4·7	−16·4	19·6	10	—	10
(**22**)	40·5	5·9	−20·7	19·8	100	10	—
(**23**)	40	5·7	−20·0	20·0	100	—	10
(**24**)	40	5·7	−20·0	20·0	100	20	—
(**25**)	20	1·0	− 2·8	17·2	200	10	—
(**26**)	20	0·7 .	− 2·5	17·5	200	10	—

Die Wirkung der Chromlösung auf die Tellurlösung dauerte in den Versuchen 19, 20, 21 eine Stunde, in den Versuchen 22, 23, 24 16 Stunden, in dem Versuche 25 zwei Minuten, in 26 fünf Minuten, nach welcher Zeit erst mit Eisen zurücktitrirt wurde.

Eine andere Tellurlösung, enthaltend 0·1095 *g* TeO_2, erforderte, aus dem Wirkungswerthe des Dichromats berechnet, **26·4** *cm*³ Chromlösung.

	$K_2Cr_2O_7$ zugefügt	$FeSO_4 = K_2Cr_2O_7$ zurück		$K_2Cr_2O_7$ zur Oxydation	H_2O anwesend	Conc. HCl anwesend	H_2SO_4 $^1/_1$ anwesend
(27)	18 cm^3	1·3 cm^3	—2·3 cm^3	15·7 cm^3	100 cm^3	—	5 cm^3
(28)	30	2·4	—4·5	25·5	100	10 cm^3	—
(29)	20	1·8	—3·3	16·7	100	10	—
(30)	25	0·1	—0·2	24·8	100	10	—
(31)	30	2·4	—4·0	25·6	100	10	—
(32)	30	1·9	—3·4	26·6	100	10	—
(33)	30	1·9	—3·4	26·6	100	10	—

Dauer des Versuches 27 = 2 Minuten, 28 = 15 Minuten, 29 = 2 Minuten, 30 = 10 Minuten, 31 = 15 Minuten, 32 und 33 = 24 Stunden.

Eine Lösung von 0·0828 *g* $TeO_2 . K_2Cr_2O_7$ berechnet 20·0 cm^3.

	$K_2Cr_2O_7$ zugefügt	$FeSO_4 = K_2Cr_2O_7$ zurück		$K_2Cr_2O_7$ zur Oxydation	H_2O	HCl
(34)	30 cm^3	5·6 cm^3	—10·0 cm^3	20·0 cm^3	100 cm^3	3 cm^3
(35)	30	5·6	—10·0	20·0	100	10
(36)	30	5·8	—10·2	19·8	100	3
(37)	30	5·6	—10·0	20·0	100	10
(38)	30	5·7	—10·1	20·1	100	20
(39)	30·2	5·6	—10·0	20·2	100	30

Dauer der Versuche 34 und 35 = 24 Stunden, 36—39 je 10—15 Minuten.

Aus diesen drei Versuchsreihen, deren erste auf nur annähernde Genauigkeit Anspruch erheben kann, geht hervor, dass der Verbrauch an Chromat desto grösser, respective die Oxydation der tellurigen Säure desto vollständiger ist, je länger die Dauer der Einwirkung, je grösser das Volum der ursprünglich zugesetzten Chromatlösung und je grösser die Menge der anwesenden Salzsäure. In schwefelsaurer Lösung verläuft die Reaction, dem Schema *c)* entsprechend, ebenfalls zu Ende, erfordert aber mehr Zeit als in salzsaurer Lösung.

Die vierte Versuchsreihe wurde mit einer „normalen" Lösung von Kaliumdichromat ausgeführt. Das reinste Salz des Handels wurde in Wasser gelöst und durch gestörte fractionirte Krystallisation gereinigt, wobei nur die mittleren Fractionen zur Verwendung gelangten. Es wurden 2·9536 *g* ($^1/_{100}$ Mol. Gew.) in Wasser gelöst und zu 1 *l* Wasser verdünnt. 1 cm^3 dieser Lösung

oxydirt, d. h. gibt 0·004788 *g* TeO_2 ($^3/_{100}$ Mol. Gew.) an. 3·1880 *g* TeO_2 wurden in 50 cm^3 Salzsäure gelöst, auf 100 cm^3 mit Wasser verdünnt und von dieser Lösung zu jedem Versuch 5 cm^3 = 0·1594 *g* TeO_2 verwendet. Bei jedem Versuche wurden 20 cm^3 concentrirter Salzsäure hinzugefügt und dann so viel Wasser, dass das Gesammtvolum der Lösung 100 cm^3 betrug. Das Volum der zugesetzten Chromlösung war in allen Versuchen nahezu gleich, so dass alle Versuche unter gleichen Bedingungen ausgeführt wurden. Nur die Dauer der Einwirkung der Chromlösung wechselte, wie aus der letzten Columne ersichtlich.

Aus dem Gewichte des in der Chromlösung enthaltenen Dichromats berechnet sich, dass die verwendete Menge Tellurdioxyd = 0·1594 *g* zur vollständigen Oxydation **33·3** cm^3 Chromlösung erfordert.

	$K_2Cr_2O_7$ zugefügt	$FeSO_4 = K_2Cr_2O_7$ zurück		$K_2Cr_2O_7$ zur Oxydation	Dauer der Einwirkung	
					h	*m*
(**40**)	43·4 cm^3	13·9 cm^3	—23·1 cm^3	20·3 cm^3	—	1
(**41**)	40·0	10·7	—17·8	22·2	—	2
(**42**)	40·4	6·1	—10·4	30·0	—	7
(**43**)	40·4	4·9	— 8·2	31·8	—	10
(**44**)	40·0	4·5	— 7·5	32·5	—	17
(**45**)	40·0	4·4	— 7·3	32·7	—	30
(**46**)	40·0	4·3	— 7·2	32·8	1	—
(**47**)	41·0	4·9	— 8·2	32·8	1	15
(**48**)	40·5	4·4	— 7·3	33·2	3	50
(**49**)	41·0	4·7	— 7·7	33·3	5	40
(**50**)	40·5	4·2	— 7·1	33·4	18	—
(**51**)	40·0	4·0	— 6·6	33·4	18	—
(**52**)	40·0	3·8	— 6·3	33·7	25	—

Stellt man die in dieser mit ganz besonderer Vorsicht ausgeführten Versuchsreihe erhaltenen Daten graphisch dar, indem man die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Kaliumdichromatlösung als Ordinaten und die entsprechenden Zeiten als Abscissen aufträgt, so erhält man eine sehr regelmässig verlaufende Hyperbel, welche die einzelnen Punkte nahezu deckt.

Kritik der Methode.

Die Hyperbel, welche die Reaction zwischen telluriger Säure und salzsaurer Chromsäure bei abnehmender Quantität beider

und zunehmender Menge der gebildeten Tellursäure und des Chromchlorids zur Anschauung bringt, erreicht den Punkt $y = 33 \cdot 3$ bei ungefähr $x = 5h$, verläuft aber von da an noch nicht parallel der Axe x, sondern steigt noch sehr wenig an, so dass bei $x = 18$ das $y = 33 \cdot 4$ wird u. s. w.

Untersucht man die erhaltenen Lösungen auf tellurige Säure, so findet man Anfangs deutlich nachweisbare und stetig abnehmende Quantitäten derselben, aber bei mehr als einstündiger Wirkung wird die tellurige Säure kaum mehr nachweisbar. Es ist desshalb wahrscheinlich, dass die Oxydation der tellurigen Säure zu Tellursäure in einer Stunde nahezu erreicht ist, und dass die Hauptreaction von einer Nebenreaction begleitet ist. Eine solche konnte in der That constatirt werden. Die meisten meiner Versuche wurden bei einer Sommertemperatur von 25—30° ausgeführt und es konnte beobachtet werden, dass die Lösungen nach einiger Zeit einen schwachen, aber doch merklichen, eigenthümlichen, an Ozon oder Chlor erinnernden Geruch aushauchen.

Eine salzsaure Lösung von Chromsäure behält ihren Titre bei 20stündigem Stehen unverändert, wie besondere Versuche bewiesen haben. Der Chlor- oder Ozongeruch muss also als eine Eigenthümlichkeit des Gemisches von salzsaurer Chromsäure und Tellursäure betrachtet werden und die Reaction findet offenbar auf Kosten von etwas Chromsäure statt. Man wird desshalb zum Zurücktitriren etwas weniger Eisenlösung verbrauchen als bei ganz normalem Verlaufe der Reaction, und die Menge verbrauchter Chromsäure wird entsprechend grösser werden. Möglicherweise verläuft diese Nebenreaction in den folgenden zwei Phasen:

a) $H_2TeO_4 + 2HCl = H_2TeO_3 + Cl_2 + H_2O$ und

b) $3H_2TeO_3 + K_2Cr_2O_7 + 8HCl = 3H_2TeO_4 + 2KCl + Cr_2Cl_6 + 4H_2O$.

Wie gross der Einfluss einer solchen Nebenreaction ist, konnte nicht ermittelt werden.

Ein anderer Fehler, der in der entgegengesetzten Richtung das Resultat beeinflusst, besteht darin, dass das Ende der Reaction zwischen Chromsäure und Eisensulfat, erkennbar an der Blaufärbung, die eine verdünnte Ferridcyankaliumlösung mit der nun chromsäurefreien, aber etwas Ferrosulfat enthaltenden Lösung

liefert, erst dann eintrifft, wenn 100 cm^3 der Lösung $0 \cdot 4 - 0 \cdot 5$ cm^3 der von mir angewandten Eisenlösung enthalten. Bringt man diese Correction sowohl bei der ebenfalls in einem Gesammtvolum von 100 cm^3 ausgeführten Titrestellung *a)*, als auch bei der Bestimmung selbst *b)* an, so wird das Endresultat merklich beinflusst.

Uncorrigirt.

a) 20 cm^3 $K_2Cr_2O_7 = 12 \cdot 07$ cm^3 $FeSO_4$.
b) 41 cm^3 $K_2Cr_2O_7 - 4 \cdot 65$ cm^3 $FeSO_4 = -7 \cdot 7$ cm^3 $K_2Cr_2O_7$.
$41 - 7 \cdot 71 = \mathbf{33 \cdot 29}$ cm^3 $K_2Cr_2O_7$.

Corrigirt.

a) 20 cm^3 $K_2Cr_2O_7 = 11 \cdot 62$ cm^3 $FeSO_4$.
b) $4 \cdot 65 - 0 \cdot 45 = 4 \cdot 20$ cm^3 $FeSO_4 = -7 \cdot 23$ cm^3 $K_2Cr_2O_7$.
$41 - 7 \cdot 23 = \mathbf{33 \cdot 77}$ cm^3 $K_2Cr_2O_7$.

Man erhält dann statt des normalen Resultates $= 33 \cdot 3$ cm^3 die höhere Zahl, d. h. $= 33 \cdot 8$ cm^3 und die normale Zahl $33 \cdot 3$ (corrigirt) erhält man schon nach einer Stunde, aber es ist fraglich, ob ein und dieselbe Correction in *a)* und *b)* angebracht werden darf.

Da die Reaction zwischen salzsaurem Tellurdioxyd und salzsaurer Chromsäure eine oder mehrere Stunden erfordert, so besitzt sie wohl mehr theoretisches als praktisches Interesse.

Weitere volumetrische Bestimmungsmethoden des Tellurs werde ich in einer späteren Abhandlung beschreiben.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCIX. Band. IX. Heft.

ABTHEILUNG II. b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

XXII. SITZUNG VOM 6. NOVEMBER 1890.

Der Secretär legt eine von Herrn Josef Gängl v. Ehrenwerth, k. k. a. o. Prof. an der Bergakademie in Leoben, eingesendete Schrift vor, betitelt: „Ist die directe Darstellung von schmiedbarem Eisen aller Art, beziehungsweise die Darstellung von Roheisen mit Gasen möglich?“ Leoben, 1890.

Ferner legt derselbe das erschienene Heft VII (Juli) des 99. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte vor.

Herr August Adler, Supplent an der k. k. Staats-Oberrealschule in Klagenfurt, übersendet eine Abhandlung: „Zur Theorie der Mascheronischen Constructionen“.

Der Secretär überreicht eine Abhandlung von Dr. W. Wirtinger in Wien, betitelt: „Über Functionen, welche gewissen Functionalgleichungen genügen“.

Ferner legt der Secretär ein versiegeltes Schreiben von Dr. Justinian Ritter von Froschauer in Wien behufs Wahrung der Priorität vor, mit der Aufschrift: „Zur Frage der Immunität für Infectionskrankheiten“.

Das w. M. Herr Hofrath A. Winckler überreicht eine Abhandlung, betitelt: „Über den Multiplicator der Differentialgleichungen erster Ordnung“. II.

Das w. M. Herr Prof. A. Lieben übergibt eine Arbeit des Herrn Dr. Rudolph Wegscheider in Wien: „Über Hemipinsäureäthyläther“.

Das w. M. Prof. V. v. Lang übergibt eine Mittheilung, welche gewisse Beziehungen betrifft, die von J. J. Thomson zwischen dem Dampfdruck und anderen physikalischen Grössen veröffentlicht wurden.

Selbständige Werke, oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

J. Gängl v. Ehrenwerth, „Ist die directe Darstellung von schmiedbarem Eisen aller Art, beziehungsweise die Darstellung von Roheisen mit Gasen möglich?" Leoben, 1890, 8°.

Über Hemipinsäureäthyläther

von

Dr. Rud. Wegscheider.

Aus dem I. chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien.

Vor längerer Zeit habe ich einen sauren Hemipinsäureäthyläther beschrieben,[1] den ich durch Einwirkung von Alkohol auf Hemipinsäureanhydrid erhielt und als identisch mit dem von Anderson[2] durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoholische Hemipinsäurelösung erhaltenen und angeblich bei 132·2° schmelzenden Ester erklärte, obwohl mein Präparat bei 141 bis 142° schmolz. Später haben E. Schmidt und K. Schilbach[3] den Körper ebenfalls aus Hemipinsäureanhydrid und Alkohol dargestellt und seinen Schmelzpunkt nach dem Trocknen über Schwefelsäure übereinstimmend mit meinen Angaben bei 142°, dagegen nach dem Schmelzen und Wiedererkalten zwischen 129 und 137°, nach längerem Trocknen bei 100° glatt bei 132·5°, also übereinstimmend mit dem Schmelzpunkt des Anderson'schen Körpers gefunden. Sie neigen sich der Ansicht zu, dass der aus Hemipinsäureanhydrid erhaltene Äther mit dem aus Hemipinsäure mit Chlorwasserstoff entstehenden isomer sei und sich beim Schmelzen oder längerem Erhitzen auf 100° in letzteren umlagere. Um die Frage nach der Identität der auf verschiedenen Wegen dargestellten Äther zur Erledigung zu bringen, habe ich folgende Versuche ausgeführt.

---

1 Monatshefte für Chemie, III, 369.

2 Ann. Chem. Pharm., LXXXVI, 195.

3 Archiv der Pharmacie, [3], XXV, 176.

Einwirkung von Chlorwasserstoff und Alkohol auf Hemipinsäure.

In die Lösung von krystallisirter Hemipinsäure (aus Narcotin) in der zehn- bis fünfzigfachen Menge absoluten Alkohols wurde unter Erwärmen Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet, dann einige Stunden stehen gelassen und am Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand enthält neben etwas unveränderter Hemipinsäure den von mir beschriebenen sauren Hemipinsäureäthyläther und in geringer Menge den bisher unbekannten neutralen Hemipinsäureäthyläther. Die Trennung dieser drei Körper kann durch Umkrystallisiren aus Wasser geschehen. Besser aber ist es, den Rückstand mit sehr verdünnter Kalilauge und Äther aufzunehmen. Der neutrale Ester geht in den Äther, der saure und die Hemipinsäure in die Kalilauge. Beim Ansäuern derselben fällt der saure Äther grösstentheils heraus; der Rest desselben sammt der Hemipinsäure kann nach dem Filtriren durch Ausäthern gewonnen werden. Bewerkstelligt man die Trennung durch Wasser, so bleibt der neutrale Äther grösstentheils ungelöst; aus der ätherischen Lösung wird er durch Abdampfen gewonnen.

Die Reinigung des neutralen Hemipinsäureäthylesters lässt sich durch Auflösen in Alkohol und Fällung mit Wasser bewirken. Hiebei tritt gewöhnlich zuerst eine milchige Trübung ein, die sich rasch in feine Nadeln verwandelt. Diese erweichen bei 70° und schmelzen bei 72° C. Einmal geschmolzen bleibt der Körper im Capillarrohr auch bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit flüssig. Er siedet oberhalb 300° ohne erhebliche Zersetzung. In heissem Wasser ist er etwas löslich; die Lösung reagirt neutral. Beim Erkalten tritt sofort eine milchige Trübung ein, die dann in eine Ausscheidung feiner Nadeln übergeht. In Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, Äther, Eisessig, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton und Benzol ist er leicht löslich. Beim langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung erhält man ihn in messbaren Krystallen. Herr Dr. Rudolf Köchlin hatte die Güte, sie zu untersuchen und theilt darüber Folgendes mit:

„Die Krystalle sind asymmetrisch mit einer gewissen Annäherung an das monosymmetrische System. Die Elemente sind:

$$a : b : c = 1 \cdot 4170 : 1 : 1 \cdot 4009$$
$$\alpha = 89°10'11"$$
$$\beta = 101°53'54"$$
$$\gamma = 93°26'10"$$

Auftretende Formen sind:

$a = 100$	$d = \bar{1}01$	$p = \bar{2}21$
$c = 001$	$e = 021$	$r = 22\bar{1}$
	$f = 02\bar{1}$	

Einige Winkel sind:

$c\bar{a}$	cf	$\bar{a}f$	$p\bar{a}$
101°53'54"	110°44'5"	89°11'26"	60°50'43"

cp	fp
80°23'14"	46°55'42"."

Die Verbrennung ergab folgende Zahlen:

0·2059 *g* Substanz lieferten 0·1201 *g* Wasser und 0·4465 *g* Kohlensäure.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{18}O_6$
C	59·14%	59·56%
H	6·50	6·40

Durch concentrirte wässerige Natronlauge wird der Ester schwer, durch alkoholische leicht in Hemipinsäure übergeführt. Durch vorsichtige Verseifung kann er, wie später berichtet werden wird, in den sauren Äther verwandelt werden.

Einwirkung von Alkohol auf Hemipinsäureanhydrid.

Hemipinsäure wurde 1¹/₄ Stunden im Ölbade auf 180° erhitzt, dann das entstandene Anhydrid mit überschüssigem absolutem Alkohol gelöst und die Lösung mehrere Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Dann wurde stark abdestillirt. Nach dem Erkalten krystallisirte saurer Hemipinsäureäthyläther heraus. Eine zweite Fraction wurde aus der Mutterlauge durch Fällung mit Wasser gewonnen; weitere Fractionen krystallisirten beim

Eindampfen des Filtrates heraus. Alle schmolzen über 140°, ausgenommen die sehr geringe letzte Fraction, welche sich zuerst als Öl ausschied und erst später in Nadeln erstarrte; diese schmolz bei 131—134°. Es entstand also so gut wie ausschliesslich der saure Äther.

Überführung des neutralen Hemipinsäureäthyläthers in den sauren Äther.

1·3 *g* neutraler Äther wurden mit 100 *cm*³ alkoholischer Kalilauge, welche 0·298 *g* KHO enthielt (nach der Gleichung

$$C_{10}H_8O_6(C_2H_5)_2 + KHO = C_{10}H_8O_6(C_2H_5)K + C_2H_5OH$$

sind 0·223 *g* erforderlich), 1½ Stunden am Rückflusskühler gekocht, über Nacht stehen gelassen und die nur noch ganz schwach alkalisch reagirende Flüssigkeit am Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, wobei Spuren von neutralem Äther ungelöst blieben, und nach dem Filtriren mit Salzsäure gefällt. Dabei fielen 1·15 *g* saurer Hemipinsäureäthyläther heraus. Aus der Mutterlauge konnte noch eine kleine Menge eines Gemisches desselben Äthers mit Hemipinsäure gewonnen werden.

Verhalten des sauren Hemipinsäureäthyläthers.

Die nach den vorstehenden Methoden erhaltenen sauren Äther erwiesen sich als identisch. Zur Reinigung dienten das Umkrystallisiren aus Wasser, das Ausfällen aus der Lösung in verdünnter Kalilauge durch Salzsäure und besonders das Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser. Aus Wasser erhält man ihn bisweilen in bis 3 *cm* langen, flachen, glänzenden Nadeln. Aus Alkohol, worin er sich unter erheblicher Abkühlung löst, fällt er bei Zusatz von viel Wasser in feinen weichen Nadeln; setzt man aber nur so viel Wasser zu, dass die Krystallisation eben beginnt, so erhält man ihn in Blättchen oder Schüppchen, die sich unter dem Mikroskop als flache Prismen erweisen, oder in flachen spröden Nadeln, aus warmer alkoholischer Lösung

auch in wohlausgebildeten Krystallen. Aus der Lösung in Kalilauge scheidet ihn Salzsäure entweder sofort in feinen Nadeln aus, oder es entsteht zuerst eine milchige Trübung, die sich unter Bildung flacher Nadeln klärt.

Bei der Reinigung ist zu beachten, dass der Körper sehr leicht zum kleinen Theile verseift wird. Lässt man die Lösung des reinen Äthers in verdünnter Kalilauge einige Zeit stehen, oder kocht man ihn bloss mit Wasser zwei Stunden in einem Glasgefäss, so lässt sich aus den letzten Mutterlaugen etwas Hemipinsäure isoliren. Daraus erklärt es sich, dass bei der Reinigung der Schmelzpunkt bisweilen sinkt, statt zu steigen. Auch der von mir früher beschriebene[1] Äther war in Folge dieses Umstandes nicht ganz rein.

Der reine saure Äther von allen drei Darstellungsmethoden gibt in wässeriger Lösung mit sehr verdünntem Eisenchlorid keine Fällung oder Gelbfärbung; der bei unreinen Proben auftretende Niederschlag rührt jedenfalls von Spuren von Hemipinsäure her. Er schmilzt bei 148° C. Beim Erkalten im Capillarröhrchen bleibt er noch bei erheblich unter seinem Schmelzpunkt liegenden Temperaturen flüssig; wenn er dann wieder erstarrt ist, zeigt er tieferliegende, bis 125° herabgehende, übrigens unscharfe Schmelzpunkte. Beim längeren Erhitzen auf höhere Temperaturen geht er, wie die beiden sauren Methyläther der Hemipinsäure, in Hemipinsäureanhydrid über. Die Beobachtung von Schmidt und Schilbach, dass er nach längerem Trocknen bei 100° glatt bei 132·5° schmelze, habe ich nicht bestätigen können. Selbst nach dreissigstündigem Verweilen im Wassertrockenschranke blieb der Schmelzpunkt der reinen Substanz, gleichgiltig ob sie aus Anhydrid oder mit Chlorwasserstoff dargestellt war, unverändert. Ob bei der Schmelztemperatur eine Umlagerung in einen chemisch oder physikalisch isomeren Körper eintritt, oder ob die Änderung des Schmelzpunktes auf einer spurenweisen Bildung von Hemipinsäureanhydrid beruht, beabsichtige ich noch zu untersuchen.

Die Zusammensetzung des reinen Äthers habe ich neuerdings durch eine Verbrennung geprüft.

---

[1] L. c.

0·2381 *g* bei 100° getrocknete Substanz gaben 0·1190 *g* Wasser und 0·4930 *g* Kohlensäure.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_6$
C	56·47%	56·69%
H	5·57	5·52

Die Substanz kann nicht nur mit $1^1/_2$ Molekülen Wasser krystallisiren, wie früher von Anderson, mir und Schmidt und Schilbach angegeben worden ist, sondern auch mit 1 Moleküle und wasserfrei. Von welchen Umständen der Wassergehalt beeinflusst wird, habe ich nicht ermitteln können. Sowohl beim Umkrystallisiren aus Wasser, Weingeist oder Äther, als auch bei der Fällung aus alkoholischer oder alkalischer Lösung habe ich den Körper bald wasserfrei, bald mit 1 Molekül Wasser erhalten. Ebensowenig hat sich ein Zusammenhang mit dem Aussehen der Krystallisationen ergeben. Von 41 Wasserbestimmungen, die ich ausgeführt habe, haben

	10 Bestimmungen	0 —0·5% Wasser
	2	0·5—1·0
	3	1·0—6·0
	1	6·0—6·4
	11	6·4—6·9
	12	6·9—7·4
	1	7·90
und	1	8·67

ergeben. Für $C_{12}H_{14}O_6+H_2O$ berechnen sich 6·62%, für $C_{12}H_{14}O_6+1^1/_2H_2O$ 9·61%. Dass die Proben mit 1 Molekül Wasser etwa Gemische von krystallwasserfreier Substanz und solcher mit $1^1/_2$ Molekülen sind, ist wegen der grossen Zahl der hierauf stimmenden Analysen unwahrscheinlich. Die beiden wasserreichsten Proben waren aus kalter alkoholischer Lösung durch Wasser gefällt.

Durch die vorstehenden Beobachtungen sind die Unterschiede bezüglich der Eisenreaction und des Krystallwassergehaltes, welche zwischen der β-Hemipinmethylestersäure und

dem in analoger Weise dargestellten sauren Athylester zu bestehen schienen,[1] beseitigt. Dem letzteren kommt daher wahrscheinlich die Formel:

$$C_6H_2 \begin{cases} COOC_2H_5 & (1) \\ COOH & (2) \\ OCH_3 & (3) \\ OCH_3 & (4) \end{cases}$$

zu.

[1] Monatshefte für Chemie, III, 366.

XXIII. SITZUNG VOM 13. NOVEMBER 1890.

Der Secretär legt den erschienenen Bericht der prähistorischen Commission der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften, Bd. I, Nr. 2, vor.

Ferner legt der Secretär im Namen des Verfassers die erste Lieferung des Werkes: „Ausführliches Handbuch der Photographie," von Dr. J. M. Eder, Director der k. k. Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsverfahren in Wien, vor.

Der Secretär bringt weiters ein Dankschreiben des Herrn Dr. Th. Pintner in Wien der Classe zur Kenntniss, für die demselben gewährte Reisesubvention zur Vornahme von morphologischen Untersuchungen an der Cestodenfamilie *Tetrarhynchus* in italienischen Häfen.

Herr Prof. A. Adamkiewicz an der k. k. Universität in Krakau übersendet eine Abhandlung: „Über das Wesen des Hirndrucks und die Principien der Behandlung der sogenannten Hirndrucksymptome" als vorläufigen Schlussartikel seiner beiden in den Schriften der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften erschienenen Abhandlungen über denselben Gegenstand.

Herr Dr. Eduard Mahler in Wien übersendet eine Notiz, betreffend ein Schreiben von Prof. Brugsch aus Berlin (dat. 8. November 1890).

Der Secretär legt ein versiegeltes Schreiben von Dr. Justinian Ritter v. Froschauer in Wien behufs Wahrung der

Priorität vor, mit der Aufschrift: „Über auf chemischem Wege dargestellte krystalloide Substanzen, welche das Individuum für eine Infectionskrankheit immun machen".

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr überreicht eine von Herrn Regierungsrath Prof. Fr. Mertens in Graz ausgeführte Notiz: „Über einen Satz der höheren Algebra".

Herr Dr. Richard Rit. v. Wettstein, Privatdocent an der Wiener Universität, überreicht eine vorläufige Mittheilung, unter dem Titel: „Über die fossile Flora der Höttinger Breccie".

XXIV. SITZUNG VOM 20. NOVEMBER 1890.

Der Secretär legt das eben erschienene Heft VI—VII (Juni—Juli) des 99. Bandes, Abtheilung I. der Sitzungsberichte vor.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. A. Rollett in Graz übersendet für die Denkschriften eine Abhandlung unter dem Titel: „Untersuchungen über die Contraction und Doppelbrechung der quergestreiften Muskelfasern".

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. A. Rollett in Graz übersendet ferner eine Abhandlung des Assistenten am physiologischen Institute der Grazer Universität Herrn Dr. O. Zoth: „Versuche über die beugende Structur der quergestreiften Muskelfasern".

Herr Prof. Dr. A. Adamkiewicz in Krakau übersendet folgende Notiz: „Weitere Beobachtungen über die Giftigkeit der bösartigen Geschwülste (Krebse)."

Der Secretär legt ein versiegeltes Schreiben zur Wahrung der Priorität von den Herren Richard und Robert Knoller in Wien vor, mit der Aufschrift: „Verfahren zur Herstellung von Constructionen aus Cement und Eisen."

Der Secretär Herr Prof. E. Suess spricht über den Kalkglimmerschiefer der Tauern.

Das w. M. Herr Director E. Weiss berichtet über den ziemlich hellen teleskopischen Kometen, den Dr. Zona in Palermo am 15. d. M. im Sternbilde des Fuhrmannes aufgefunden hat.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

XCIX. Band. X. Heft.

ABTHEILUNG II. b.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

XXV. SITZUNG VOM 4. DECEMBER 1890.

Der Secretär legt das eben erschienene Heft VII (Juli) des 99. Bandes Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte vor.

Das c. M. Herr Prof. Dr. Rich. Maly in Prag übersendet eine Abhandlung des Med. et Phil. Dr. F. Schardinger, k. u. k. Regimentsarzt, aus dem bacteriologischen Laboratorium des k. u. k. Militär-Sanitätscomités in Wien. Dieselbe hat den Titel: „Über eine neue optisch active Modification der Milchsäure, durch bacterielle Spaltung des Rohrzuckers erhalten".

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlung vor:

1. „Elektrische Beobachtungen auf dem hohen Sonnblick (3100 *m* über dem Meere)", von J. Elster und H. Geitel in Wolfenbüttel.

Ferner legt der Secretär vor:

2. „Über die Entstehung organischer Cylindergebilde", von Prof. Karl Fuchs in Pressburg.
3. „Über die Abhängigkeit des specifischen Volumens gesättigter Dämpfe von den specifischen Volumen der zugehörigen Flüssigkeiten und der Temperatur", von Dr. Gustav Jäger in Wien.

Herr Dr. Hans Reusch, Director der geologischen Landesaufnahme in Kristiania, übersendet eine Mittheilung: „Über sehr alte Gletscherbildungen".

Der Secretär legt drei versiegelte Schreiben behufs Wahrung der Priorität vor, und zwar:

1. Von Herrn cand. phil. Victor Grunberg in Wien mit der Aufschrift: „Ein meteorologisches Problem".

2. Von Herrn Max v. Groller-Mildensee, k. und k. Oberstlieutenant in Wien, ohne Inhaltsangabe.
3. Von Herrn stud. phil. F. Wilhelm in Wien mit dem Titel: „Ein physikalisches Problem".

Das w. M. Herr Hofrath J. Hann überreicht eine für die Denkschriften bestimmte Abhandlung unter dem Titel: „Die Veränderlichkeit der Temperatur in Österreich."

Das w. M. Herr Prof. Lieben überreicht eine Abhandlung des Herrn Prof. Aug. Freund aus Lemberg, betitelt: „Zur Kenntniss des Vogelbeersaftes und der Bildung der Sorbose, 1. Mittheilung".

Herr Dr. C. Grobben, Professor an der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung, betitelt: „Die Antennendrüse von Lucifer Reynaudii M. Edw.".

Herr Dr. Richard Ritter v. Wettstein, Privatdocent an der Wiener Universität, überreichte eine Abhandlung, betitelt: „Die Omorika-Fichte, *Picea Omorica*. Eine monographische Studie".

Über eine neue optisch active Modification der Milchsäure, durch bacterielle Spaltung des Rohrzuckers erhalten

von

Dr. phil. et univ. med. **Franz Schardinger,**

k. und k. Regimentsarzt in Wien.

Aus dem bacteriologischen Laboratorium des k. und k. Militär-sanitätscomités.

Nach der Hypothese von Le Bel und van 't Hoff ist die optische Activität der Kohlenstoffverbindungen bedingt durch das Vorhandensein von asymmetrischen Kohlenstoffatomen, d. h. von solchen, die mit vier verschiedenen Atomen oder Atomgruppen verbunden sind; asymmetrisch constituirte inactive Verbindungen sind in zwei entgegengesetzt active spaltbar.

Durch Krystallisation von Salzen bei bestimmter Temperatur, der Umwandlungstemperatur, ist diese Spaltung mehrfach gelungen.

Durch das Studium biologisch-chemischer Eigenschaften gewisser Pilze lernte man Kräfte kennen, deren reactive Schärfe den feinsten Reagentien gleichkommt. Bietet man Spaltspitzen in geeigneten Nährlösungen Weinsäure oder Mandelsäure als Zerlegungsmaterial, so wird nach Pasteur und Lewkowitsch die rechtsdrehende Modification zerstört, während die linksdrehende zurückbleibt. Für Penicillium glaucum fand Lewkowitsch, dass bei Mandelsäure der linksdrehende Theil zerstört wird, während der rechtsdrehende zurückbleibt.

Derselbe Forscher fand auch auf diesem Wege, dass die inactive Mandelsäure aus zwei activen zusammengesetzt ist. Der

gleiche Pilz macht nach ihm Glycerinsäure linksdrehend, Äthylidenmilchsäure rechtsdrehend (Berl. Ber., XV, XVI). Für eine Reihe anderer Stoffe sind ähnliche Verhältnisse gefunden worden. Der Theorie nach müsste die Äthylidenmilchsäure in zwei active Componenten spaltbar sein, da sie ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält.

Die rechtsdrehende Modification wurde in der That mehrfach als Product pilzlicher Lebensthätigkeit nachgewiesen, so ausser von Lewkowitsch von Prof. Maly (Berl. Ber., Bd. VII) und in neuerer Zeit von Nencki und Sieber (Monatshefte f. Chem., Bd. X); die gelegentlich der Untersuchung über Rauschbrand einen anaëroben Micrococcus fanden, der aus Traubenzucker Paramilchsäure bildet.

I. Bacteriologischer Theil.

In einer ungarischen Militärstation waren im Laufe kurzer Zeit mehrere Pferde an Milzbrand eingegangen. Das k. und k. Reichskriegsministerium ordnete, um die eventuelle Eingangspforte des Virus sicherzustellen, auch die bacteriologische Untersuchung des Wassers an. Da der Vorstand des Laboratoriums zu der Zeit beurlaubt war, wurde ich mit der Durchführung dieser Untersuchung betraut.

Das Wasser aus zehn zu prüfenden Brunnen wurde sowohl nach der Methode von Koch, als nach der im hiesigen Institute vom Vorstande, Herrn Regimentsarzte Dr. H. Kowalski, geübten Untersuchungsweise in „Plattenkölbchen" verarbeitet. Die als die Erreger des Milzbrandes nachgewiesenen Bacillen fanden sich in keinem der Wässer.

Wohl aber fand ich, namentlich im Wasser eines Brunnens, einen Spaltpilz, dessen lebhafte Gährthätigkeit auf kohlehydrathältigen Nährböden zu weiterem Studium seiner biologischen Wirksamkeit aufforderte, da als dessen Hauptproduct in rohrzuckerhältiger Flüssigkeit eine Milchsäure constatirt wurde, die das polarisirte Licht nach links dreht, ein Befund, der umso interessanter ist, als bis jetzt, soweit ich aus der mir zugängigen Literatur ersehe, diese zweite theoretisch mögliche Form von activer Milchsäure noch niemals beobachtet worden ist. Ohne

weitere Schlüsse daran zu knüpfen, verweise ich ferner auf die von Nencki und Sieber, wie erwähnt, constatirte Symbiose eines Rechtsmilchsäure bildenden Micrococcus bei Rauschbrand; weiter dass bei verschiedenen Krankheiten Milchsäure im Harn nachgewiesen wurde. Grund genug, um der Lebensthätigkeit des gefundenen Spaltpilzes erhöhte Aufmerksamkeit zu widmen.

Der Spaltpilz stellt ein Kurzstäbchen dar von ungefähr derselben Grösse wie der Bacillus acidi lactici von Hueppe. Die Grössenverhältnisse differiren nicht unbeträchtlich je nach den Wachsthumsbedingungen; am kräftigsten entwickelte Formen findet man in Nährlösungen, in denen er Gährthätigkeit ausüben kann. Meist sind zwei Individuen vereint, jedoch wächst der Pilz auch zu langen Fäden aus, die sich namentlich in älteren Bouillonculturen finden. Diese Fäden sind wellig gebogen, ihr Inhalt gleichmässig lichtbrechend, hie und da enthalten sie in ihrem Inneren stärker lichtbrechende Körnchen, über deren Bedeutung ich jedoch nichts aussagen kann. Eine Gliederung der Fäden wurde im ungefärbten Präparate nicht beobachtet. Die Kurzstäbchen sind an den Enden mehr eckig, wie plattgedrückt. Beide Formen umgibt ein lichter, nicht färbbarer Hof, der je nach dem Culturboden verschieden stark ausgebildet ist.

Die Beobachtung des Wachsthums im „hängenden Tropfen“ ergab das Auswachsen einzelner unbeweglicher Individuen zu zweien, die meist vereint blieben, das Auftreten der erwähnten Fäden und die Bildung der Körnchen in diesen.

Die Art der Bildung von Dauerformen konnte ich derzeit nicht constatiren. In bis zu sechs Monate alten Culturen fanden sich wohl Formen, deren Inhalt stark lichtbrechend war, neben allem Anscheine nach normalen vegetativen Formen auch geblähte wetzsteinförmige Gebilde. Dass diese Culturen noch übertragungsfähig waren, konnte durch Überimpfung constatirt werden. Diese von der Norm abweichenden Gebilde färben sich schlecht, in ihnen beobachtete ich meist central ungefärbte ovale Körperchen; isolirte Sporenfärbung gelang nicht.

Ob der fragliche Spaltpilz zu den Bacillen oder den Bacterien in sens. strict. Hueppe's zu zählen ist, muss ich unentschieden lassen; der Einfachheit halber wäre vielleicht vorderhand die Bezeichnung als Bacillus acidi laevolactici angezeigt.

Sein Färbungsvermögen ist den gebräuchlichen Anilinfarbstoffen gegenüber ziemlich gleich; am schnellsten färbt er sich mit Carbolfuchsin nach Ziehl. Pathogene Eigenschaften scheint er nicht zu besitzen, wenigstens vertrugen Hausmäuse (4), Meerschweinchen (3), Kaninchen (1) subcutane Einverleibung ohne die mindeste Störung.

Die Temperaturgrenzen, innerhalb deren er gedeiht, sind ziemlich weite; unter 10° findet noch Wachsthum statt, über 40° hört dasselbe bald auf. Gut gedeiht er bei gewöhnlicher Zimmertemperatur, seine specifische Gährthätigkeit übt er am besten bei 36° aus.

Die Colonien auf Koch'schen Platten sehen macroskopisch folgendermassen aus: Nach 48 Stunden sind die in der Tiefe wachsenden spindelförmig, gelblichweiss, meist mit einer Gasblase zusammenhängend (rohrzuckerhältige Gelatine), die oberflächlich gelegenen überragen $^1/_2$—1 *mm* diese als milchweisse Tröpfchen, an ihrer Basis zeigt sich ein schleimiger Hof; es hat den Anschein, als wenn kleinste Porzellanstückchen mit Gummilösung der Oberfläche aufgeklebt wären. Dieses über die Oberfläche-Wachsen tritt noch deutlicher hervor in Plattenkölbchen, die aus der Tiefe emporwachsenden Colonien überragen theilweise bogenförmig als weisser wurstähnlicher Strang die Oberfläche. Im weiteren Verlaufe nimmt der schleimige Hof zu und umhüllt ganz das milchweisse Centrum.

Eine vier Tage alte Colonie zeigt von oben gesehen einen dunklen Kern, um ihn einen centralen und peripheren Hof, der letztere milchglasähnlich. Der Rand ist durchsichtig, leicht gekerbt, an einer Stelle meist bis zum Centrum eingezogen, zeigt im durchgehenden Lichte lebhaftes Farbenspiel.

Bei schwacher Vergrösserung zeigen die oberflächlichen Colonien feingranulirten Inhalt, sie sehen am Rande wie chagrinirt aus, central sind sie, wie die in der Tiefe undurchsichtig, der Rand dieser ist fein gestrichelt.

Der Spaltpilz gedeiht auf allen gebräuchlichen Nährböden schon bei Zimmertemperatur, seine Wachsthumsenergie ist namentlich gross auf zuckerhältigen; schon nach 5—6 Stunden lässt sich deutlich eine Ausbreitung der überimpften Colonien wahrnehmen.

Gelatinstichcultur (Fleischwasser-Pepton-Gelatine mit 6% Rohrzucker). Zuerst erfolgt entlang dem Impfstiche gleichförmig körniges Wachsthum, dann nimmt dasselbe an der Oberfläche überhand, wo sich eine schleimig weisse „Nagelcultur" bildet, die von feinen Gasbläschen durchsetzt ist. Schon nach 8—12 Stunden zeigen sich in der Tiefe vom Stiche ausgehend Gasblasen, die sich allmälig vergrössern, und in welche die Cultur hineinwächst.

Nach 2—3 Wochen documentirt sich hauptsächlich im Bereiche des Impfstiches eine rothbraune Verfärbung der Gelatine; eine Verflüssigung trat auch in sechs Monate alten Culturen nicht ein.

In derselben Gelatine ohne Zucker geht das Wachsthum langsamer vor sich, im Impfstiche körnig, auf der Oberfläche scheibenförmig in concentrischen Kreisen als weisser, glänzender Belag. Gasblasen treten erst nach 6—7 Tagen in sehr spärlicher Zahl auf. Nach 14 Tagen beginnt vom Rande aus Austrocknung, dieser wird trocken weiss, aufgeworfen.

In der ersteren Gelatine bleibt die schleimig weisse Nagelcultur monatelang, wenn sie auch mehr verflacht.

Gelatinestrichcultur. Die Gebilde breiten sich gleichmässig längs des Impfstriches aus als milchweisser, porzellanähnlicher Belag, dabei zeigt die Cultur, namentlich bei künstlicher Beleuchtung, im schief auffallenden Lichte ein prächtiges Farbenspiel; sie erstrahlt in allen Farben des Spectrums, auch noch nach längerer Zeit, wo sie schon makroskopisch beträchtlich an Dicke zugenommen hat. Nach circa drei Wochen sinkt die Cultur zu Boden als weisse, schleimige Masse. Nach einem Monate und darüber erscheint die Gelatine im auffallenden Lichte grünlich, im durchgehenden rothbraun verfärbt. Unterhalb des Impfstriches ist sie von einzelnen kleinen Gasblasen durchsetzt.

Auf Fleischwasser-Pepton-Agar und Kalbsserum erfolgt bei gewöhnlicher und Brüttemperatur lebhaftes Wachsthum ohne besonders bemerkenswerthe Eigenthümlichkeiten.

In Kartoffeleprouvetten (nach Roux) beschränkt sich das Wachsthum anfangs hauptsächlich auf den Impfstrich, den es bis zu 2 *mm* überragt; später wird das ganze Kartoffelstück überwuchert, die Wucherung erreicht das Glas und erstreckt sich in

den unteren verjüngten, mit Wasser gefüllten Theil, dabei ist sie von reichlichen Gasblasen durchsetzt. Farbenänderung der Kartoffel tritt nicht ein; die Cultur ist gelblichweiss. Beim Öffnen der Röhre macht sich ein nicht unangenehmer Geruch geltend, wie nach vergohrenen Trebern. Im Brütofen trocknet die Wucherung trotz vorhandener Feuchtigkeit bald ein.

In alkalischer-zuckerhältiger Bouillon erfolgt schon sechs Stunden nach der Übertragung diffuse Trübung sowohl bei gewöhnlicher Temperatur wie bei 37°. Nach 1—2 Tagen schäumt die Flüssigkeit lebhaft beim Schütteln.

Nach 2—3 Wochen klärt sich die Flüssigkeit, am Boden sammelt sich in weisslichen Flocken die bacilläre Wucherung. Die Reaction wird nach kurzer Zeit sauer, der Geruch ist ähnlich wie bei den Kartoffelculturen.

Eine Thatsache möchte ich hier erwähnen, die mir im Verlaufe der Arbeit öfters untergekommen. Manche der bei Zimmertemperatur (namentlich im Frühjahre und im Herbste) angelegten Bouillonculturen wurden nach kurzer Zeit, 8—12 Stunden, dicklich, schwer beweglich, Gasbildung trat später als gewöhnlich auf, das Wachsthum erfolgte mehr oberflächlich als schleimig-weisse Zooglaea, die nach längerer Zeit die ganze Bouillon durchsetzte.

Der zunächst liegende Gedanke einer Verunreinigung wurde hinfällig, da ich auf Plattenculturen nur eine Art von Organismen constatiren konnte; allerdings weicht das Wachsthum merklich ab von dem früher Geschilderten, jedoch konnte ich durch Übertragung einer solchen Colonie in frisches zuckerhältiges Nährmaterial die gleichen Erscheinungen beobachten, wie früher, lebhafte Gährung, Nichtschleimigwerden von Bouillon, während manchmal unter denselben Verhältnissen dies ausblieb, die Bouillon bald schleimig wurde, in Gelatinstichculturen die Gährthätigkeit erst nach 5—6 Tagen auftrat. Wahrscheinlich handelt es sich um eine Abschwächung der specifischen Thätigkeit des Spaltpilzes, wie sie ja mehrfach beobachtet wurde. Wurde eine solche „schleimige“ Bouilloncultur in einen wie im Folgenden geschilderten Gährkolben übertragen, so war bei Zimmertemperatur nach längstens 12 Stunden der Inhalt „schleimig“. Gasbildung war erheblich geringer, aber $CaCO_3$ löste sich allmälig, und

das Hauptproduct blieb dasselbe, wenn auch in verringerter Quantität.

Weitere Mittheilung behalte ich mir vor.

Sterile Milch wird bald zur Gerinnung gebracht, dabei scheidet sich das Caseïn in klumpigen, von Gasblasen durchsetzten Massen ab, das darüber stehende Serum ist gelbgrünlich.

Übergiesst man eine Agarstichcultur mit eben noch flüssiger Gelatine, so erfolgt trotzdem Wachsthum, und der Gelatinpfropf wird durch das nachdrängende Gas höher und höher hinaufgedrückt. Davon, dass der Bacillus auch bei Luftabschluss zu gedeihen vermag, überzeugte ich mich nach der Methode von Prof. M. Gruber. In den ausgepumpten und zugeschmolzenen Röhrchen traten in der Rollplatte schon nach 16 Stunden deutlich constatirbare Colonien auf.

Der Bacillus ist also facultativ anaërob.

II. Chemisch-biologischer Theil.

Rohr-, Trauben- und Milchzucker, sowie Glycerin werden von dem Bacillus zersetzt. Nachstehend das Ergebniss der Vergährung von Rohrzuckerlösungen.

Um jede weitere organische Substanz auszuschliessen, setzte ich eine Nährlösung zusammen, die ausser dem zu vergährenden Theile nur anorganische Salze enthielt. Folgende Zusammensetzung nach Fitz's Angabe (Berl. Ber. 1882, S. 867) erwies sich als vortheilhaft: Im Liter destillirten Wassers 30 *g* Rohrzucker, 10 *g* Salmiak, 1·00 *g* Na_2HPO_4, 0·20 *g* $MgSO_4 + 7KO$, 15—20 *g* $CaCO_3$. Reaction alkalisch. Die mit dem Gemisch beschickten Kolben wurden an drei aufeinanderfolgenden Tagen durch je eine Stunde in strömendem Wasserdampfe sterilisirt, dann noch durch 2—3 Tage bezüglich ihres Sterilbleibens beobachtet. Um Wiederholungen zu vermeiden sei erwähnt, dass bei allen Arbeiten genau nach den Regeln der bacteriologischen Technik vorgegangen wurde; ebenso wurden nach Beendigung des Versuches Platten gegossen, um die Reinheit der Cultur zu prüfen.

Verwendet wurden Kolben mit 2 *l* Inhalt, die durch 12 bis 14 Tage im Thermostaten bei 36°, dem Gähroptimum, gehalten wurden. Geimpft wurden die Kolben mit einer 3 Tage alten

Bouilloncultur (10 cm^3). Meist nach 24—36 Stunden konnte Gasentwicklung beobachtet werden, die am vierten bis fünften Tage ihr Maximum erreichte, um nach weiteren 7—8 Tagen allmählig zu schwinden. Öfteres Mischen des Kolbeninhaltes war von wesentlicher Bedeutung für den Fortgang der Gährung.

Nach vollendeter Gährung schwamm das Calciumcarbonat, soweit es nicht in Lösung gegangen war, als lockere Decke auf der Oberfläche des diffus getrübten Kolbeninhaltes, reichlich durchsetzt von bacillären Wucherungen. Um mich über die gebildeten Gase zu orientiren, fing ich dieselben bei separat zu diesem Behufe angestellten Versuchen nach Pasteur's Vorgang (erwähnt von Hueppe in „Mittheilungen aus dem Berliner Gesundheitsamte, Bd. II) auf, wobei die obige Nährlösung ohne Kalkzusatz verwendet wurde. Hiebei wurde immer ein von Kalilauge absorbirbares Gas beobachtet, das aus Kalkwasser kohlensauren Kalk fällte, also Kohlensäure war, sowie ein farb- und geruchloses, mit schwach leuchtender Flamme brennendes Gas (Wasserstoff oder Sumpfgas), das nicht näher analysirt wurde.

Nach 14 Tagen wurden die früher erwähnten Kolben aus dem Thermostaten genommen und über freiem Feuer erhitzt. Die Reaction des Kolbeninhaltes war vor dem Erhitzen immer stark sauer. Bei der Destillation ging constant zuerst eine geringe Menge kleiner, leicht beweglicher Tröpfchen über, die weiter gereinigt sich als Äthylalkohol erwiesen. (Jodoformreaction mit Ammoniak, Geruch nach Essigäther beim Erhitzen mit Natriumacetat und concentrirter Schwefelsäure.)

Der Destillationsrückstand wurde auf dem Wasserbade eingeengt und zur Krystallisation gebracht. Es krystallisirte ein Kalksalz in kleinen, zu Drusen verwachsenen Wärzchen, von dem ich aus 60 *g* Rohrzucker durchschnittlich 50 *g* erhielt.

Das Kalksalz wurde gesammelt, ausgepresst, neuerdings in Wasser gelöst und die trübe, gelb bis gelbbräunliche Lösung in der Wärme mit einer entsprechenden Menge von Oxalsäure versetzt. Der gefällte oxalsaure Kalk reisst allen bacillären Detritus vollständig zu Boden, so dass die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit vollkommen klar ist; sie wurde behufs Überführung in das Zinksalz mit Zinkcarbonat im Überschusse gekocht, filtrirt und zur Krystallisation gebracht.

Bei raschem Eindampfen bilden sich auf der Oberfläche Krystalldrusen, wie sie Prof. K. B. Hofmann in seinem Lehrbuche der Zoochemie, S. 96, als paramilchsaures Zink abbildet. Wurde die Lösung nun zur Krystallisation hingestellt, so sammelt sich am Boden weiteres Zinksalz als weisses Krystallmehl an, das unter dem Mikroskope in Form isolirter, prismatischer Krystalle erscheint. Es wurde mehrmals aus warmem Wasser umkrystallisirt, am Filter gesammelt und gewaschen, bis das Waschwasser sich chlorfrei erwies.

Das Aussehen des Zinksalzes, seine Löslichkeit in Wasser, sein Verhalten gegen Alkohol stimmte vollkommen zu paramilchsaurem Zink, ebenso die Analyse, welche ergab:

	$(C_3H_5O_3)_2Zn+2H_2O$	Gefunden		
		I.	II.	III.
$2H_2O$....	12·90%	12·95	12·62	—
Zn	26·75	27·02	27·15	26·62.[1]

Zur Darstellung der freien Säure wurde das Zinksalz in heissem Wasser gelöst und die heisse Lösung mit Schwefelwasserstoff bis zur vollständigen Fällung des Zinks behandelt. Das Filtrat vom Schwefelzink wurde auf dem Wasserbade bei circa 60° eingeengt.

Bei höheren Temperaturen verliert man viel Säure wegen ihrer Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen. Die zurückbleibende freie Säure, eine dickliche Flüssigkeit, wurde mit Äther versetzt — es scheiden sich dabei Schwefel und etwas unzerlegtes Zinksalz ab — filtrirt und mit wenig Wasser über Schwefelsäure in luftverdünnten Raum gebracht, bis der Geruch nach Äther verschwunden war. Es hinterbleibt eine hellgelbe, schwer bewegliche, sauer reagirende Flüssigkeit, die in Alkohol, Äther und Wasser löslich ist.

Silbersalz. Aus der freien Säure und kohlensaurem Silber wurde in der Kälte das Silbersalz dargestellt. Die Umsetzung erfolgt im luftverdünnten Raume schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch langsam; in der Wärme tritt rasch Zersetzung

---

[1] Bei III. wurde die Einäscherung des Salzes im Platintiegel vorgenommen.

unter „Spiegelbildnng“ ein. Das Silbersalz krystallisirt aus schwach saurer Lösung in bis zu 4 *cm* langen farblosen Säulen; es ist in Wasser leicht löslich und wird im diffusen Tageslicht bald gelb gefärbt.

Die Analyse des Salzes ergab:

	$C_2H_5O_3.Ag+{}^1/_2H_2O$	Gefunden	
H_2O.......	4·37%	4·65	—
Ag	54·82	54·86	54·47
C	18 27	18·18	—
H.........	2·54	2·04	—

Das Kalksalz wurde aus der freien Säure durch Sättigen mit kohlensaurem Kalk in der Wärme erhalten; es krystallisirt aus der wässerigen Lösung in grossen, glänzend weissen Warzen, die aus concentrisch gruppirten feinen Nadeln bestehen. Beim Trocknen an der Luft verwittert es bald; der dichteste Theil der Warzen trocknet zu einer durchscheinenden, dem arabischen Gummi ähnlichen Masse ein, die beim Auflösen in Wasser bläulichen, seidenglänzenden Schimmer annimmt.

	$(C_3H_5O_3)_2Ca+4{}^1/_2HO$	Gefunden	
		I.	II.
H_2O	27·09%	26·73	—
Ca........	18·35	18·31	18·39.

Wird eine kalt gesättigte Lösung des Kalksalzes mit einem gleichen Volum absoluten Alkohols versetzt, so gesteht bald die ganze Lösung zu einer krystallinischen Masse, die unter dem Mikroskop sich als aus feinsten verfilzten Nadeln bestehend erweist; namentlich fallen haarzopfähnliche Geflechte auf. Gährungsmilchsaurer Kalk, ähnlich behandelt, zeigt unter dem Mikroskope hauptsächlich die von Funke angegebenen Formen „zweier gegen einander gekehrter Besen ohne Stiel“.

Entsprechend der Zusammensetzung der Salze, ihrem Krystallwassergehalt und Verhalten gegenüber Lösungsmitteln, handelte es sich bei meiner Säure zweifellos um eine Modification der Milchsäure, und zwar glaubte ich Anfangs „Paramilchsäure“

vorliegend zu haben, bis mich das Verhalten der Säure, sowie ihrer Salze gegen polarisirtes Licht eines Anderen belehrte. Die Säure dreht nämlich die Polarisationsebene nicht nach rechts, wie Paramilchsäure, sondern nach links; ebenso umgekehrt wie bei Paramilchsäure drehen die in Wasser gelösten Salze nach rechts.

Das optische Drehungsvermögen der Säure. Die Drehung wurde mittelst eines Soleil-Ventzke'schen Apparates bestimmt, dessen Angaben mit jenen des Wild'schen Polaristrobometers verglichen waren; ein Theilstrich am Soleil entsprach 0·35°. Vor jeder Bestimmung wurde der Nullpunkt auf Farbengleichheit eingestellt; als Farbe wählte ich helles Rosaroth. Die die Lösungen aufnehmende Glasröhre hatte eine Länge von 2 *dm*.

Bei Bestimmung des „specifischen Drehungsvermögens" hielt ich mich an die Angaben von Wislicenus (Annal. d. Ch. u. Ph., Bd. 167, S. 323 et sequ.), auf dessen Originalarbeit ich verweisen muss, um nicht zu weitläufig zu werden.

Die wie früher erwähnt dargestellte Säure drehte das polarisirte Licht nach links; als ich nach längerem Stehen derselben über Schwefelsäure die Drehung wiederholte, drehte sie zu meinem nicht gerade freudigen Erstaunen nicht mehr nach links, sondern nach rechts. Die Erklärung hiefür liegt in dem von Wislicenus, l. c. S. 310, bereits für Paramilchsäure festgestellten Vermögen schon bei gewöhnlicher Temperatur Esteranhydride zu bilden, „deren Gemisch in eminentem Grade die Eigenschaft besitzt, die Polarisationsebene nach links zu drehen".

Dieser Anhydrisirungsprocess geht offenbar auch bei der neuen Säure vor sich; dass die Anhydrisirungsproducte in alkoholischer Lösung stark nach rechts drehen, lehrte mich ein Vorversuch. Um jeder Anhydrisirung auszuweichen, verwandte ich für die folgende Bestimmung eine Säure, die nach dem früher angegebenen Verfahren dargestellt war, aber ohne Ätherzusatz, also noch geringe Menge von Schwefel und Zinksalz enthielt. Für die Bestimmung der Drehung musste das ohne wesentlichen Einfluss bleiben, da der geringe Gehalt an unzerlegtem Zinksalz jedenfalls eine geringere entgegengesetzt drehende Energie besitzt, als eine Beimengung von Esteranhydriden.

	Gehalt eines Cubikcentimeters an $C_3H_6O_3$	α beobachtet für 0·1 *m*	α_1
Neue Säure...........	0 648	—2·8°	—4·3°
Paramilchsäure. Wislic.	0·3284	+1·14	+3·46

Der Gehalt an Säure wurde durch Titriren mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge bestimmt; Nachsäuerung trat nach längerer Zeit (12 Stunden) in geringem Grade ein.

Specifisches Drehungsvermögen der Salze. Die Lösungen der Salze in Wasser hatten während der Bestimmung des specifischen Gewichtes und der Drehungsgrösse eine Temperatur von 20—21° C. Die Lösungen wurden wie folgt bereitet und in Arbeit genommen.

a_1. Heiss gesättigte Zinklösung nach 5 Stunden zur Bestimmung der Concentration, des specifischen Gewichtes, der Ablenkung verwendet. 4·1574 *g* filtrirter Lösung gaben 0·1806 ZnO, entsprechend 0·6221 $(C_3H_5O_3)_2Zn+2H_2O$.

a_2. Zinksalz erhalten durch Kochen der bereits anhydrirten Säure mit ZnO. Die Mutterlauge der warm gesättigten Lösung wurde am folgenden Tage untersucht. 5·7244 *g* gaben 0·1982 ZnO, entsprechend 0·6827 krystallisirtem Salze.

a_3. Nachdem a_1 durch 5 Tage gestanden, wobei sich am Boden viele Krystalle abgesetzt hatten. Die filtrirte Mutterlauge, auf ihre Concentration untersucht, gab folgende Zahlen: 6·006 *g* hinterliessen nach dem Eindampfen und Verbrennen 0·094 ZnO, entsprechend 0·3238 $(C_3H_5O_3)_2Zn+2H_2O$.

a_4. Heiss gesättigte Lösung reinen Zinksalzes war durch 8 Tage gestanden. 12·7836 *g* filtrirter Lösung gaben 0·211 ZnO entsprechend 0·7268 wasserhältigem Salze.

Paramilchsaures Zn.[1] Heiss gesättigte Lösung nach 2 Tagen untersucht: 5·887 *g* gaben 0·1482 ZnO, entsprechend 0·5104 krystallisirtem Salze.

[1] Das betreffende Präparat stammt aus der chemischen Fabrik des Herrn Dr. Schuchardt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren erhielt ich obige Zahlen. Das Salz analysirt gab H_2O 12.72%, Zn 26·75.

In der folgenden Tabelle sind unter $2a$ W., $2c$ W. die Werthe verzeichnet, welche Wislicenus l. c., S. 332, fand, dabei sind solche Lösungen angeführt, deren Bereitung und Beginn der Verarbeitung obigen möglichst entspricht.

Lösung	Specifisches Gewicht	1 cm^3 enthält krystallisirtes Salz	Ablenkung in 0·1 m langer Schicht	α_1 für wasserhältiges Salz	Löslichkeit wasserhältigen Salzes
α_1	1·0743	0.1608	+0·87°	+5·4°	1 : 5·68
$2a$ W.	1·0642	0·1605	—1·2	—6·36	1 : 5·6
α_2	1·0616	0·1266	+0·66	+5·2	1 : 7·38
Paramilchsaures Zink	1·0419	0·09033	—0·47	—5·2	1 : 10·53
α_3	1·0326	0·0557	+0·35	+6·3	1 : 17·5
α_4	1·0286	0·0585	+0·38	+6·5	1 : 16·59
$2c$ W.	1·029	0·0613	—0·45	—7·4	1 : 15·8

Wie aus der Tabelle hervorgeht, stimmen die Zahlen für die Löslichkeit mit den von Wislicenus beobachteten überein; die Werthe für α_1 differiren nicht unwesentlich; der Grund dieser Differenz ist mir derzeit unbekannt.

α_2 und die Zahlen für Paralactat, wie ich sie gefunden, stimmen wohl überein und zeigen, dass das Zinksalz der neuen Säure gerade so viel nach rechts ablenkt, als das andere nach links.

Kalksalz. α_1. 4·7728 g einer übersättigten Lösung, aus der sich eben Krystalle abzuscheiden begannen, gaben 0·1012 CaO, entsprechend 0·5403 $Ca(C_3H_5O_3)_2 + 4^1/_2 H_2O$.

α_2. 5·7258 g derselben Lösung nach sechs Tagen, nachdem sich eine Menge von Krystallen abgeschieden hatte, gaben 0·082 CaO, entsprechend 0·438 krystallisirtem Salz.

Lösung	Specifisches Gewicht	Ablenkung in 0·1 m langer Schicht	α_1 für krystallisirtes Salz	1 cm^3 enthält krystallisirtes Salz
α_1	1·0408	+0·18°	+1·49°	0·1178
α_2	1·0263	+0·18	+2·22	0·0789
Wislicenus, l. c. S. 333	1·0213	—0·28	—3·87	0·0535

Die die Polarisationsebene nach rechts drehende Energie beider Salze ist geringer in den übersättigten Lösungen, als in den normalen, wie bereits Wislicenus für das Zinkparalactat gefunden.

Die Lösungen rechts- und linksdrehenden Salzes haben für sich die Tendenz, einzelne Krystallindividuen zu bilden, im Gegensatze zum „gährungsmilchsauren" Zink, bei dem die Tendenz zur Verwachsung der einzelnen Individuen und zur Krustenbildung vorwaltet.

Löst man gleiche Theile rechts- und linksdrehenden Zinksalzes in Wasser, erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade und bringt zur Krystallisation, so setzt sich kein Krystallmehl mehr ab, sondern der Boden bedeckt sich mit glasglänzenden Krusten, ein Tropfen der Lösung, unter dem Mikroskope verdunstet, zeigt sehr schön Verwachsung einzelner Individuen: es ergibt sich die hochinteressante Thatsache, dass aus einer solchen Lösung das Zinksalz der Gährungsmilchsäure herauskrystallisirt.

	$(C_3H_5O_3)_2Zn+3H_2O$	Gefunden
H_2O	18·18%	18·39
Zn	26·75	26·69

Auf die Schwingungsebene des polarisirten Lichtes war diese Lösung ohne Einfluss.

Für das Zinksalz der „Gährungsmilchsäure" ist somit bewiesen, dass es aus zwei entgegengesetzt optisch-activen Salzen besteht; der Rückschluss, dass diese Thatsache auch für die Gährungsmilchsäure gilt, dürfte wohl erlaubt sein, dass daher diese aus gleichen Theilen von Rechts- und

Linksmilchsäure

besteht, wie dies bei Trauben- und Mandelsäure festgestellt ist.

Äussere Gründe ermöglichen es mir derzeit nicht, manche Lücken der Arbeit zu ergänzen. Es wäre gewiss von Interesse, zu erfahren, ob direct aus dem rechtsdrehenden Rohrzucker die Linksmilchsäure gebildet wird oder ob ein Zwischenglied auftritt; vielleicht wäre ein Anhaltspunkt gegeben in der „schleimigen

Gährung", die, wie früher erwähnt, manchmal eintritt. Der Versuch, durch den Spaltpilz aus gährungsmilchsaurem Kalk linksmilchsauren Kalk zu gewinnen, fiel negativ aus, wenn an Stelle des Zuckers in der früher geschilderten Nährlösung Calciumlactat gesetzt wurde; möglich, dass bei geänderter Versuchsbedingung das Resultat positiv wird.

Der chemische Theil der Arbeit wurde im chemischen Laboratorium des k. und k. Militärsanitätscomités ausgeführt.

Zur Kenntniss des Vogelbeersaftes und der Bildung der Sorbose

(I. Mittheilung)

von

August Freund.

Seit Pelouze im Jahre 1852 die Sorbose (Sorbin) aus dem Vogelbeersafte erhalten hat, haben verschiedene Chemiker mit wechselndem Erfolge versucht, diese interessante Zuckerart darzustellen.

Byschl gelang dies nicht und ebenso wenig Boussingault, welch letzterer dagegen den sechsatomigen Alkohol, Sorbit, erhielt.

Bis auf die neueste Zeit blieb es unentschieden, ob die Sorbose in den Vogelbeeren bereits fertig enthalten sei oder aber aus anderen Bestandtheilen derselben, unter nicht näher bekannten Bedingungen, während des monatelangen Stehens des Saftes erst gebildet werde.

Delffs war der Ansicht, dass die Sorbose nicht als solche in den Vogelbeeren enthalten sei, sondern aus der darin enthaltenen Äpfelsäure unter dem Einflusse des durch Gährung des Traubenzuckers entstehenden Äthylalkohols gebildet werde. Um über diese Frage womöglich Aufschluss zu erhalten, habe ich im Jahre 1878 eine grössere Partie (103 *kg*) Vogelbeeren in Arbeit genommen.

Die zu Anfang October gesammelten Früchte wurden ausgepresst und so circa 51 *l* Saft gewonnen. Die Hauptmenge hievon wurde der Vorschrift Pelouze's gemäss ohne Weiteres in offenen Gefässen auf 13 Monate hingestellt. Ein Theil des Saftes wurde nach Beendigung der alkoholischen Gährung durch

Destillation vom Alkohol befreit, hierauf mit Wasser auf das ursprüngliche Volum gebracht und dann ebenfalls auf 13 Monate sich selbst überlassen.

Ein dritter Theil sollte dazu dienen, um in anderer Weise allenfalls fertig gebildete Sorbose daraus zu gewinnen.

Zu diesem Zwecke wurde der Saft zunächst mit Kalkmilch bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, vom Niederschlage abfiltrirt und das Filtrat mit Bleiessig so lange versetzt, als hierdurch noch ein Niederschlag entstand, dann wurde aus der vom Bleiniederschlag getrennten Flüssigkeit der Bleiüberschuss theils durch H_2S, theils durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure ausgefällt und die entbleiten, lichtgelb gefärbten Filtrate entweder in mässiger Wärme oder bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Recipienten einer Luftpumpe über Schwefelsäure bis zur Syrupconsistenz eingedunstet. Ein kleiner Theil des Saftes endlich wurde nach Beendigung der alkoholischen Gährung ohne Weiteres zur Syrupconsistenz gebracht.

Als selbst nach monatelangem Stehen in keiner dieser syrupösen Flüssigkeiten eine Ausscheidung von Sorbosekrystallen bemerkbar war, wurde versucht, aus denselben durch Auskochen mit Holzgeist, Alkohol und Aceton etwas Krystallinisches zu gewinnen. Allein auch hiedurch konnte keine Sorbose erhalten werden. Aus 99%igem heissem Alkohol wurden zwar kugelige, opalisirende Ausscheidungen beobachtet, ähnlich wie dies Boussingault für Sorbit angibt, allein dieselben aus Wasser in den für Sorbit angegebenen perlmutterglänzenden Nadeln krystallisirt zu erhalten, wollte nicht gelingen.

Wurden die erwähnten Ausscheidungen nach dem Abgiessen des Alkohols an der Luft belassen, so zerflossen sie zu einer syrupösen Flüssigkeit, brachte man sie jedoch sofort nach Entfernung des überstehenden Alkohols unter Glasglocken neben Schwefelsäure, so trockneten dieselben zu weissen harten Massen, welche sich leicht zerreiben liessen und dann an der Luft nicht mehr zerflossen.

Aus syrupdicken Lösungen derselben in Wasser schieden sich kugelige, durchscheinende, gallertartige Massen aus, an denen auch unter dem Mikroskop nichts Krystallinisches bemerkbar war.

In ähnlicher Weise verhielten sich die Syrupe aus rohem Safte, und da auch durch Dialyse weder aus dem mit Kalk und Bleiessig gereinigten, noch aus dem rohen Safte Krystalle der so leicht krystallisirenden Sorbose zu erhalten waren, so konnte wohl als entschieden angenommen werden, dass die Sorbose als solche in den reifen Vogelbeeren nicht enthalten ist.

Mittlerweile hatte der andere Saft nach Vorschrift 13 Monate gestanden und wurde desshalb aus jeder Flasche eine kleine Quantität, 100—200 cm^3 zur Syrupconsistenz eingedampft.

Es zeigte sich, dass nur der Inhalt einer Flasche, in welcher nicht direct aus den Vogelbeeren gepresster Saft, sondern ein aus den Pressrückständen bereiteter Aufguss [1] enthalten war, Sorbose enthielt, welche sofort nach Abkühlung der syrupdicken Flüssigkeit herauszukrystallisiren begann.

In den eingedampften Proben aller übrigen Flaschen schieden sich selbst nach wochenlangem Stehen keine Krystalle aus, auch dann nicht, als in dieselben einige Kryställchen Sorbose eingeführt wurden. Dieses auffallende Verhalten konnte einerseits von der verschiedenen Concentration des direct aus den Früchten ausgepressten Saftes und des aus den Pressrückständen bereiteten Aufgusses herrühren — ersterer hatte ein specifisches Gewicht 1·125, letzterer 1·09 — anderseits aber auch dem Mangel des entsprechenden Fermentes zugeschrieben werden.

Es wurde deshalb ein Theil des Saftes mit Wasser so lange verdünnt, bis er ein specifisches Gewicht 1·09 zeigte, und von diesem verdünnten Safte wurde eine Hälfte, versetzt mit etwas Bodensatz aus der Flasche, in welcher Sorbose entstanden war die andere ohne solchen Zusatz bis auf Weiteres stehen gelassen.

Nach sechs Monaten war in beiden Hälften des verdünnten Saftes ziemlich reichlich Sorbose vorhanden, während in den anderen Flaschen theils gar keine Sorbose enthalten war, theils aber nur in sehr geringer Menge. Es war somit entschieden, dass

---

[1] Um mich zu überzeugen, ob in den reifen Vogelbeeren Parasorbinsäure noch enthalten sei, wurden die Pressrückstände einer Destillation mittelst eingeleitetem Wasserdampf unterworfen. Der Inhalt der Destillirblase wurde dann durch Leinwand gepresst und der so erhaltene Aufguss (circa 23 l) in einer Flasche stehen gelassen.

eine Verdünnung des Saftes für das Entstehen von Sorbose vortheilhaft ist.

Jetzt wurden die anderen Säfte ebenfalls entsprechend verdünnt und auch die syrupdicken Eindampfrückstände des mit Kalk und Bleiessig gereinigten Saftes in Lösung gebracht.

In allen war dann nach abermaligem mehrere Monate langem Stehen Sorbose vorhanden.

Da einerseits aus Saft, welcher nach Beendigung der gleich zu Anfang eintretenden alkoholischen Gährung von Alkohol befreit war und anderseits auch aus solchem, welcher mit Kalk und Bleiessig gereinigt war, somit keine oder doch nur minimale Mengen Äpfelsäure enthielt, Sorbose erhalten wurde, so war hierdurch erwiesen, dass die Ansicht von Delffs, wornach die Sorbose aus Äpfelsäure und Alkohol entstehen sollte, auf einem Irrthum beruhe.

Wenn schon der Umstand, dass ich an dem Safte, nachdem die erste alkoholische Gährung vorüber war, keine weitere Gährung beobachten konnte, auf einen Oxydationsprocess hinwies, so wurde ich in dieser Ansicht durch nachfolgende Beobachtung gestärkt.

Im December 1879 wurde der in einer Flasche zurückgebliebene Satz eines Saftes, welcher circa 14 Monate gestanden hatte, filtrirt und eingedampft.

Da bis Februar 1880 in diesem Eindampfrückstande, welcher 1·45 *kg* wog und die Consistenz eines dicken Syrups hatte, keine Abscheidung von Sorbose bemerkbar war, so wurde er in Wasser gelöst und die Lösung, welche ein specifisches Gewicht von 1·09 zeigte, in einer zur Hälfte damit gefüllten offenen Flasche stehen gelassen. Nach kurzer Zeit bildete sich auf der Oberfläche dieser Flüssigkeit eine dicke Lage von Schimmelpilz. Am 10. October wurde diese Flüssigkeit filtrirt und aus einer Retorte etwa 1 *l* davon abdestillirt. Aus dem schwach sauren Destillate konnte nur eine geringe Quantität einer alkoholischen Flüssigkeit abgeschieden werden. Die in der Retorte zurückgebliebene Flüssigkeit wurde hierauf im Wasserbade zur Syrupconsistenz eingedampft.

Der Eindampfrückstand wog jetzt nur 1006 *g* (444 *g* weniger als zu Anfang). Der Gewichtsverlust betrug somit circa 30%.

Dieser Abdampfrückstand ergab 296 *g* roher Sorbose.

Die von dieser letzteren abgepresste syrupdicke Flüssigkeit, 710 *g* betragend, wurde in Wasser bis zu 2 *l* gelöst und abermals in einer offenen Flasche hingestellt.

Bis August 1881 war eine neue Quantität (90 *g*) Sorbose entstanden und der Abdampfrückstand wog jetzt 582 *g*; der abermalige Gewichtsverlust betrug somit 18%.

Mit der Bildung von Sorbose war demnach eine Oxydation der organischen Substanz verbunden und aller Wahrscheinlichkeit nach auch die Sorbose selbst das Product einer Oxydation.

Da die Sorbose von dem Sorbit sich um ein Minus von zwei Atomen Wasserstoff unterscheidet, so lag die Vermuthung nahe, dass dieselbe durch Oxydation dieses letzteren entstehe.

Im Herbst 1880 habe ich eine neue Quantität Vogelbeeren sammeln lassen, um dieselben einerseits auf Sorbose, anderseits auf Sorbit zu verarbeiten und diesen letzteren dann gewöhnlichen Oxydationsmitteln zu unterwerfen.

Nachdem bereits eine grössere Quantität der Vogelbeeren ausgepresst und der Saft in Flaschen vertheilt war, wurde mir eine Partie Früchte gebracht, welche sich insofern von den vorigen unterschieden, dass dieselben heller roth gefärbt und grösser waren. Dieselben wurden desshalb gesondert ausgepresst. Von dem gleichfalls viel helleren Safte wurde 1 *l* eingedampft und gab 340 *g* honigdicken Rückstand, der Rest — im Ganzen 9 *l* — wurde in einer besonderen Flasche, mit *A* bezeichnet, hingestellt.

Bis August 1881 war in dieser Flasche viel Essigsäure entstanden; Sorbose enthielt die Flüssigkeit jedoch noch nicht.

Es wurden nun 2 *l* von diesem Safte bis zur Honigconsistenz eingedampft und der etwa 600 *g* wiegende Abdampfrückstand wurde bis zu 2·6 *l* in Wasser gelöst, mit *Aa* bezeichnet und bis auf Weiteres hingestellt.

Der Rest von *A* (2100 *g* honigdicker Substanz enthaltend) wurde mit Wasser bis zum ursprünglichen Volum (9 *l*) verdünnt und ebenfalls hingestellt.

Im September 1882 war in der Fraction *Aa* Sorbose ziemlich reichlich entstanden, in *A* zwar ebenfalls, aber äusserst wenig. Es wurden jetzt von *A* 3 *l* entnommen, mit dem gleichen

Volum Wasser versetzt und mit A_1 bezeichnet, weiterhin stehen gelassen.

Zu A wurden 3 l Wasser gegeben und ebenfalls bis auf Weiteres bei Seite gestellt.

Im Juli 1883 war ebenso in A als auch in A_1 reichlich Sorbose vorhanden. Die letztere Fraction wurde gänzlich eingedampft und gab 600 g syrupdicken Rückstandes, aus welchem 168 g roher Sorbose abgepresst wurden.[1]

Aus A wurden nur 4 l abgedampft, welche 570 g Rückstand gaben, aus welchem 80 g Sorbose abgepresst wurde.

Da in A_1 im August 1881 699 g honigdicker Substanz enthalten waren, so sind im Verlaufe von 13 Monaten gegen 100 g Substanz verbrannt worden; für die Gesammtmenge von A berechnet sich der Verlust an Substanz auf 116 g, also geringer als bei A_1. Die grössere Verdünnung bei A_1 beeinflusste einerseits einen verhältnissmässig grösseren Verlust der ursprünglichen Substanz, anderseits aber auch eine Mehrbildung an Sorbose, denn da A doppelt so viel Substanz enthielt als A_1, so hätte sie auch doppelt so viel Sorbose liefern sollen, d. i. 2×168 g, während sie nur 180 g enthielt.

Um zu sehen, ob eine noch grössere Verdünnung eine Vergrösserung der Ausbeute an Sorbose zur Folge haben werde, wurden die zurückgebliebenen 5 l mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und weiterhin stehen gelassen.

Als im Mai 1885 die Gesammtmenge dieser Fraction eingedampft wurde, resultirten 400 g syrupdicken Rückstandes, welche gegen 50 g Sorbose lieferten. In dieser letzten Periode war somit abermals ein Verlust von 310 g an Substanz eingetreten, diesmal jedoch auch ein Verlust an Sorbose. Denn wenn im Jahre 1883 diese 5 l (welche mit 5 l Wasser verdünnt wurden) eingedampft worden wären, so hätten sie 710 g Rückstand und 100 g Sorbose ergeben.

[1] Die syrupdicke, von der Sorbose abgepresste Flüssigkeit (350 g) wurde in Wasser zu 6 l gelöst und abermals stehen gelassen, um mich zu überzeugen, ob hierdurch noch eine weitere Bildung von Sorbose stattfinden werde. Als jedoch nach etwa 12 Monaten die Flüssigkeit eingedampft wurde, fand sich keine Sorbose darin vor, der Eindampfrückstand wurde daher mit A_1 bezeichnet neben anderen, ähnlichen, bis auf Weiteres aufbewahrt.

Aus diesen Daten geht zur Genüge hervor, dass eine Verdünnung des ursprünglichen Saftes für das Entstehen von Sorbose vortheilhaft ist. Es darf jedoch eine gewisse Grenze nicht überschritten und anderseits der Saft auch nicht zu lange dem oxydirenden Einflusse der Schimmelpilze überlassen werden. Eine Verdünnung bis zum specifischen Gewicht von 1·09—1·06 scheint am vortheilhaftesten zu sein, und nach 10—12 Monaten wird man gut thun, eine Probe abzudampfen und sich zu überzeugen, ob schon eine genügende Menge Sorbose entstanden sei.

Bei günstigem Verlauf ist in der zur Consistenz eines dicken Syrups eingedampften Flüssigkeit nach einigen Tagen eine solche Menge von Krystallen ausgeschieden, dass der Krystallbrei nahezu das halbe Volumen einnimmt. Es wird dann die überstehende dicke Flüssigkeit abgegossen, der Krystallbrei in Säcke aus dicker, nicht zu dichter Leinwand eingefüllt und unter langsam gesteigertem Drucke schliesslich bis zu 300 Atmosphären ausgepresst.[1] Hat man so die Krystalle von dem grössten Theile der Mutterlauge befreit, so werden dieselben in Wasser gelöst, die Lösung mit wenig Eiweiss versetzt, aufgekocht und filtrirt.

Aus dem dann bis zu einem dünnen Syrup eingedampften Filtrate, welches nach Bedarf mit etwas Thierkohle entfärbt worden ist, krystallisirt die Sorbose leicht in schönen grossen Krystallen, welche dann nach bekannten Methoden vollends gereinigt werden können, am besten durch Umkrystallisiren aus kochendem 80°/₀igen Weingeist.

Nachdem in mir die Überzeugung Wurzel gefasst hatte, dass die Sorbose in Folge eines Oxydationsprocesses gebildet werde, war es für mich von Interesse, diejenige Substanz zu gewinnen, aus welcher die Sorbose entsteht.

Wie ich bereits erwähnt habe, lag die Vermuthung am nächsten, dass es der Sorbit von Boussingault sei.

Trotz verschiedentlich modificirten Verfahrens wollte es mir jedoch nicht gelingen, eine Substanz zu erhalten, welche mit den von Boussingault für Sorbit angegebenen Eigenschaften

[1] Die trockenen Presskuchen werden dann mit sehr wenig Wasser bis zu einem dicken Teig verrieben und wiederholt ausgepresst.

vollkommen in Einklang hätte gebracht werden können. In manchen Punkten fand sich wohl Übereinstimmung, so z. B. hinsichtlich der Ausscheidung aus heissem 99%igem Alkohol, Nichtverkohlung beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure und Nichtreducirung der Fehling'schen Lösung. Allein aus Wasser waren keine Krystalle zu erhalten, sondern immer nur die bereits erwähnten gallertartigen, kugeligen Massen. Auch der Schmelzpunkt der aus Alkohol abgeschiedenen und im Exsiccator getrockneten Substanz war kein scharfer und von dem für Sorbit angegebenen verschieden.

Nachdem meine Bemühungen, direct aus dem Safte der Vogelbeeren eine wohl charakterisirte Substanz zu gewinnen, ohne Erfolg waren, trachtete ich, ein Derivat meiner Substanz zu erhalten, aus welchem die Muttersubstanz leicht hätte regenerirt werden können.

Zu diesem Zwecke wurden 2 *g* einer solchen aus Alkohol ausgeschiedenen und im Exsiccator eingetrockneten Gallerte mit 8 *g* Essigsäureanhydrid in ein Glasrohr eingeschmolzen und einige Stunden im Wasserbad erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohres wurde ein Theil des Röhreninhaltes, eine homogene lichtgelbe Flüssigkeit bildend, mit Wasser versetzt, was eine Ausscheidung von Öltropfen zur Folge hatte. Es wurde hierauf die wässerige Lösung mit Äther ausgeschüttelt, die ätherischen Auszüge mit den ausgeschiedenen Öltropfen vereinigt, mit einer Sodalösung durchgeschüttelt und die nun von Essigsäure freie Ätherlösung bei gewöhnlicher Temperatur eindunsten gelassen.

Die zurückgebliebene ölförmige Flüssigkeit zeigte jedoch selbst nach längerem Stehen im Exsiccator keine Neigung zur Krystallisation. Die Hauptmenge des rohen Einwirkungsproductes wurde, um ein Anziehen von Feuchtigkeit zu verhindern, nach Entnahme der Probe, wieder eingeschmolzen. Nach mehreren Monaten war in derselben ein kleiner Krystall entstanden. Es wurde jetzt das Rohr nochmals durch 12 Stunden im Wasserbade erhitzt und dann die Gesammtmenge mit Wasser versetzt und ebenso behandelt wie die erwähnte Probe. Jetzt konnte beobachtet werden, dass in der ätherischen Lösung nach kurzer Zeit glänzende farblose Krystalle sich auszuscheiden begannen. Als keine weitere Vermehrung der Krystalle stattfand, wurde der

Ätherauszug von den am Boden und den Wänden des Glases festsitzenden Krystallen abgegossen und dieselben mit reinem Äther, in welchem sie bei gewöhnlicher Temperatur nur äusserst wenig löslich sind, mehrmals gewaschen.

Das so erhaltene Acetylderivat zeigte einen Schmelzpunkt von 100·2° C., welcher durch Umkrystallisiren aus Methyl- oder Äthylalkohol sich nicht änderte.

Der von den Krystallen abgegossene Ätherauszug hinterliess nach Abdestilliren des Äthers wenig von einer amorphen halbflüssigen Masse, in welcher nach langem Stehen sich noch eine geringe Menge von Krystallen ausschied, welche durch Äther, in welchem die amorphe Verbindung sehr leicht löslich ist, von dieser letzteren getrennt werden konnten.

In der Folge fand ich, dass dieses Acetylderivat sich viel einfacher erhalten liess durch Erhitzen meines gallertartigen Körpers mit der gleichen Menge entwässerten Natriumacetats und der vierfachen Menge Essigsäureanhydrids.

Dieses Acetylderivat war durch Barythydrat leicht verseifbar. Aus der durch Erhitzen desselben mit Barytwasser erhaltenen Lösung wurde das Baryum durch die gerade nöthige Menge Schwefelsäure ausgefällt und das vom Baryumsulfat getrennte Filtrat im Wasserbade zur Verjagung der Essigsäure eingedampft.

Nach einigen Tagen erstarrte der unter einer Glocke neben Ätzkalk gestellte Eindampfrückstand zu einer durchsichtigen Gallerte, welche schliesslich zu einer durchscheinenden Masse eintrocknete. Dieselbe wurde jetzt in heissem, nahezu absolutem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schied sich der Körper in den erwähnten opalisirenden kugeligen oder warzenförmigen Massen aus, genau so, wie die direct aus den Vogelbeeren gewonnene Substanz, aus Wasser jedoch immer wieder gallertartig.

Angesichts dieser Erfahrungen musste ich annehmen, dass ich es mit einer neuen, von dem Sorbit Boussingault's verschiedenen, möglicherweise isomeren Substanz zu thun habe, und da nur der frische Saft diese Substanz in reichlicher Menge enthielt, in solchem hingegen, welcher bereits über ein Jahr gestanden hatte und gute Ausbeute an Sorbose lieferte, diese gallertartige Substanz nicht mehr vorhanden war, so musste ich

dieselbe als diejenige ansehen, aus welcher die Sorbose unter dem oxydirenden Einflusse der Schimmelpilze entsteht.

Ich versuchte nun, aus meiner Substanz durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure und später mit Kaliumpermanganat die Sorbose darzustellen, bisher jedoch vergeblich.

Unter Anwendung der genannten Oxydationsmittel resultirten Syrupe, welche nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnten, und aus welchen mittelst Phenylhydrazin ein mit den Eigenschaften des Glucosazons Fischer's übereinstimmendes Derivat erhalten wurde. Es war somit statt der erwarteten Sorbose anscheinend Trauben- oder Fruchtzucker entstanden, welch letztere Zuckerarten bekanntlich ein und dasselbe Glucosazon liefern.

Ich war im Begriff andere Oxydationsmittel zu versuchen, als die Publicationen von C. Vincent und Delachanal[1] und J. Meunier[2] zu meiner Kenntniss gelangten, wonach die Ersteren durch eine Modification des Verfahrens von Boussingault leicht krystallisirenden Sorbit in reichlicher Quantität aus dem Vogelbeersafte erhalten konnten. Da diese Modification zum Theil in der Anwendung eines Vacuums beim Eindampfen des Saftes beruht, ich jedoch nur im Besitze unter gewöhnlichem Luftdrude bereits eingedampften Saftes mich befand, so musste ich den Herbst des vorigen Jahres abwarten, um mit frischen Früchten genau nach Angabe der genannten Herren die Darstellung des Sorbits neuerdings zu versuchen.

Vorläufig konnte ich aus der Publication J. Meunier's Nutzen ziehen, um mich zu überzeugen, ob meine Substanz nicht am Ende doch nur nicht völlig reiner Sorbit oder aber wirklich von letzterem verschieden sei. Ich habe daher aus meinem Körper durch Zusammenbringen mit der gleichen Menge 50%iger Schwefelsäure und der vorgeschriebenen Quantität Benzaldehyds das Benzoal[3] zu erhalten versucht, was auch mit Leichtigkeit gelang. Mein Benzoal schmolz jedoch nach dem Reinigen durch Lösen in heissem Alkohol oder Essigäther, aus welchen Lösungs-

[1] Compt. rend. 108, 147—148.

[2] Ibidem 108, 148—149.

[3] Der Ausdruck „Benzoal“ dürfte für diese Körperlcasse angezeigter sein, als der von Meunier gebrauchte: „Benzylal“.

mitteln sich dasselbe beim Abkühlen in durchscheinenden, kugeligen, gallertartigen Aggregaten ausschied, welche an der Luft zu einem amorphen Pulver eintrockneten, bei 190—191° C., während Meunier für sein Benzoal den Schmelzpunkt 160° C. angibt.

Nach dem Zersetzen dieses Benzoals durch sehr verdünnte Schwefelsäure in der Weise, wie dies C. Vincent und Delachanal [1] angeben, resultirte jedoch meine ursprüngliche Substanz, welche aus Wasser nicht krystallisirte, sondern immer wieder gallertartig sich ausschied.

Der verschiedene, so bedeutend höhere Schmelzpunkt meines Benzoals von dem Benzoal des Sorbits Meunier's, sowie auch der Umstand, dass ich aus diesem Benzoal krystallinischen Sorbit auch nicht erhielt, bestärkten mich in meiner Ansicht, dass meine Substanz verschieden von Sorbit sei. Diese Ansicht fand eine weitere Stütze in einer späteren Publication von C. Vincent und Delachanal,[2] wornach diese Herren aus dem Sorbit ein Acetylderivat in Form eines in Äther leicht löslichen Syrups erhielten, während mein Acetylderivat fest und gut krystallisirend war.

Mittlerweile war die Zeit der Reife der Früchte des Vogelbeerbaumes herangerückt und es konnte demnach mit frischem Safte, genau nach Angabe der Herren C. Vincent und Delachanal,[3] nochmals die Darstellung von Sorbit versucht werden, welcher Aufgabe sich mein Assistent, Herr Br. Rożański unterzog.

Die Früchte waren am 23. August 1889 gesammelt worden und wurden Tags darauf ausgepresst. Von den Pressrückständen wurde durch Aufkochen mit Wasser noch ein Aufguss bereitet. Vom direct ausgepressten Safte und ebenso von dem Aufguss wurde je eine kleine Quantität in mit Leinwand lose bedeckten Flaschen bei Seite gestellt, die Hauptmenge aber sofort weiter verarbeitet. 100 cm^3 des Saftes hinterliessen nach dem Eindampfen 21·8 *g* Rückstand von der Consistenz eines dicken Honigs, aus welchem mit Schwefelsäure und Benzaldehyd 17·2 *g*

---

[1] Compt. rend. 108, 147—148.

[2] Ibidem 109, 678.

[3] Ibidem 108, 147.

rohen Benzoals erhalten wurden.[1] Der Rest, etwa 4 *l* Saft und 2 *l* Aufguss, wurden jeder für sich nach der Methode von C. Vincent und Delachanal aufgearbeitet, das Product war jedoch auch in diesem Falle nicht zum Krystallisiren zu bringen und stimmte in allen Punkten mit meiner mehrfach erwähnten gallertartigen Substanz überein, was wiederum ein Grund mehr war, meine Meinung aufrecht zu erhalten, dass ich es mit einem von dem Sorbit verschiedenen Körper zu thun habe, welche Meinung im Nachfolgenden eine weitere Stütze fand.

Wie bereits erwähnt, gelang es mir nicht, durch Oxydation mit Salpetersäure und ebenso wenig mit Kaliumpermanganat aus meiner Substanz Sorbose zu erhalten, was im bejahenden Falle ein unanfechtbarer Beweis für meine Ansicht, dass diese Zuckerart das Oxydationsproduct der gallertartigen Substanz sei, gewesen wäre.

Ehe ich anderweitige Oxydationsmittel in Anwendung brachte, wollte ich versuchen, ob für meine Ansicht nicht auf entgegengesetztem Wege der Beweis zu führen wäre. War die Sorbose wirklich das Oxydationsproduct der gallertartigen Substanz, so sollte die erstere durch Wasserstoffanlagerung in diese letztere überführbar sein.

Ich habe desshalb auf eine 10%ige Lösung von Sorbose $2^1/_2$ %iges Natriumamalgam einwirken lassen.

Aus den Arbeiten E. Fischer's ist es bekannt, wie schwierig und unvollständig die Zuckerarten in die zugehörigen Alkohole durch Wasserstoffanlagerung sich verwandeln lassen; ich war daher nicht wenig überrascht, zu finden, wie wunderbar leicht die Sorbose Wasserstoff aufnimmt. Für den ersten Versuch wurden 10 *g* Sorbose in 100 *g* Wasser gelöst und das Amalgam in Antheilen von 10—20 *g* zugesetzt.

---

[1] Am 26. October 1889, nach Beendigung der alkalischen Gährung, wog der beiseite gestellte Saft 1·33 *kg*, der Aufguss 1·5 *kg*. Bis Anfang November l. J. war vom Safte gegen 70 *g* abgedunstet, respective um so viel weniger wog der Saft, der Aufguss wog um diese Zeit etwa 100 *g* weniger. 100 cm^3 des Saftes hinterliessen 20·6 *g* honigdicken Rückstand, in welchem noch keine Sorbose vorhanden war. 100 cm^3 des Aufgusses hinterliessen 6 *g* Rückstand, welcher reichlich Sorbose enthielt.

Beim Schütteln zerfloss das Amalgam sofort, ohne dass auch nur eine Spur von Wasserstoff entwichen wäre.[1] Nachdem etwa 60 *g* Amalgam verbraucht waren, wurde mit doppeltnormaler Schwefelsäure neutralisirt und hierauf neue Mengen Amalgam eingeführt. Wenn während des Schüttelns eine Erwärmung eintrat, was übrigens nur im Anfange der Reaction der Fall war, so wurde die Flasche durch Einstellen in kaltes Wasser gekühlt.

Nachdem etwa 160 *g* Amalgam verbraucht waren, schien die Reaction beendigt. Jetzt wurde die Lösung mit Schwefelsäure neutralisirt, vom Quecksilber abgegossen und auf ein Wasserbad zum Eindampfen hingestellt. Nach dem Erwärmen nahm die anfänglich farb- und geruchlose Lösung eine gelbliche Farbe an und einen eigenthümlichen, angenehmen, aromatischen Geruch.[2]

Nachdem die Flüssigkeit etwa auf ein Drittel des ursprünglichen Volums eingedampft war, wurde das Natriumsulphat mit Alkohol ausgefällt und das Filtrat durch Abdampfen oder Abdestilliren vom Alkohol befreit. Hierbei schied sich in der Regel eine sehr geringe Menge einer braungelben harzartigen Substanz ab, von welcher die Lösung durch Ausschütteln mit Äther befreit wurde. Die so vom Harze befreite Flüssigkeit wurde nun vollends bis zur Syrupconsistenz eingedampft und der Eindampfungsrückstand mit absolutem Alkohol in der Wärme extrahirt. Aus der heissen alkoholischen Lösung schied sich ein

---

[1] Während des Schüttelns wurde die mit einem sorgfältig eingeschliffenen Glasstöpsel verschlossene Flasche mit dem Hals nach abwärts gehalten und nach einige Minuten langem Schütteln zeigte sich beim vorsichtigen Lüften des Stöpsels nicht der geringste Druck nach aussen.

[2] Da bekanntlich Sorboselösungen sich beim Erwärmen mit Alkalien gelb färben, so konnte diese Färbung von theilweise unverändert gebliebener Sorbose herrühren; ich prüfte diese Flüssigkeit daher nochmals mit Lakmuspapier und fand sie in der That schwach alkalisch; es muss somit nach dem Neutralisiren mit Schwefelsäure durch einen Rückhalt von Natriumamalgam im Quecksilber die neutral gemachte Flüssigkeit wieder schwach alkalisch geworden sein. In der Folge wurde daher die Flüssigkeit nach dem Abgiessen vom Quecksilber immer geprüft, und erst nachdem sie schwach saure Reaction zeigte, zum Abdampfen hingestellt. An solcher schwach sauren Lösung konnte der erwähnte Geruch nicht beobachtet werden, auch färbte sich dann dieselbe entweder nicht oder nur unbedeutend.

Syrup aus, welcher weder bei längerem Verbleiben in der überstehenden Lösung, noch auch nach dem Entfernen dieser letzteren zum Krystallisiren zu bringen war.

Dieser Syrup wurde daher mit Schwefelsäure und Benzaldehyd in das Benzoal übergeführt.[1] Das Benzoal wurde nach dem Waschen mit Wasser und schliesslich mit Alkohol in heissem Alkohol gelöst und filtrirt. Aus dem noch warmen Filtrate begannen feine Nadeln sich auszuscheiden, und als dieselben sich nicht weiter vermehrten und gallertartiges Acetal sich auszuscheiden begann, wurde filtrirt. Im Filtrate waren nach dem Erkalten jetzt nur durchscheinende gallertartige Massen bemerkbar. Diese machten den überwiegenden Bestandtheil (*A*) des rohen Benzoals aus und trockneten nach dem Abpressen von der alkoholischen Lösung an der Luft zu einem weissen Pulver, dessen Schmelzpunkt bei 178—199½° C. gefunden wurde; nach nochmaligem Abwaschen mit Alkohol und starkem Auspressen schmolz dieses Benzoal grösstentheils bei 182—197°, einzelne Partikelchen waren jedoch erst bei 201·5° C. vollkommen klar geschmolzen.

Die gleich nach dem Abfiltriren abgeschiedenen, mit etwas gallertartiger Substanz verunreinigten Nadeln wurden nochmals in heissem Alkohol gelöst und nach dem Abkühlen schieden sich dann nur Nadeln aus, die gallertartige Verbindung blieb in Lösung. Dieses in feinen, seideglänzenden Nadeln krystallisirte Benzoal (*B*) schmolz bei 220—226° C., und als die Schmelzpunktbestimmung in demselben Röhrchen wiederholt wurde, bei 218—220° C. Es lag in diesem Präparate möglicher Weise dasselbe Benzoal vor, welches ich aus den von der Sorbose abgepressten Syrupen erhielt und von dem ich weiter unten Erwähnung thun werde.

Bisher hatte ich es in nicht zureichender Menge, um über dessen Natur näheren Aufschluss gewinnen zu können. Ich habe desshalb in diesen Ferien eine grössere Partie Sorbose hydrogenisirt und in das rohe Benzoal verwandelt, bisher jedoch

[1] In der Folge wurde das Auskochen mit Alkohol und auch das Ausschütteln mit Äther unterlassen und die nach Ausfällung der Hauptmenge des Natriumsulfats filtrirte Lösung sofort zur Syrupconsistenz verdampft und zur Darstellung des Benzoals verwendet.

nicht Zeit gefunden, dasselbe weiter zu verarbeiten; hätte daher auch meine heutige Mittheilung lieber für eine spätere Zeit zurückgehalten, wenn nicht die neueste Publication der Herren C. Vincent und Delachanal[1] — auf die ich durch eine im 14. Heft der Berichte der „Deutschen chemischen Gesellschaft in Berlin“, welches mir zu Anfang dieses Monates zukam, enthaltene Correspondenz aufmerksam gemacht wurde — mich für das Gegentheil gestimmt hätte.

Das aus heissem Alkohol gallertartig ausgeschiedene Benzoal (*A*) wurde durch Erhitzen mit schwach angesäuertem Wasser zersetzt, die Lösung vom Benzaldehyd getrennt und in der vorerwähnten Weise weiter verarbeitet.

Das Resultat war dieselbe gallertartige Substanz, in nichts von der direct aus dem Safte der Vogelbeeren erhaltenen verschieden. Diese durch Hydrogenisiren der Sorbose erhaltene Substanz wurde nun in der bereits erwähnten Weise in das Acetylderivat umgewandelt, und dieses krystallisirte in denselben säulen- oder nadelförmigen Krystallen,[2] wie das auf Seite 568 erwähnte, zeigte denselben Schmelzpunkt (100·2°) und stimmte auch in anderen Punkten mit demselben vollkommen überein.

Es wäre somit der indirecte Beweis geliefert, dass die Sorbose, welche sich durch Hydrogenisation in die gallertartige Substanz so leicht umwandeln lässt, auch aus dieser letzteren, und zwar durch Oxydation entsteht.

Angesichts des Umstandes, dass auf so verschiedenen Wegen immer nur diese gallertartige Substanz erhalten wurde, wäre wohl die Ansicht gerechtfertigt gewesen, dass dieselbe von dem Sorbit Boussingault's verschieden ist. Und in der That ist sie verschieden, aber doch mit Sorbit sehr nahe verwandt, und zwar, wie ich anzunehmen Grund habe, entweder der wasserfreie Sorbit oder ein zwischen diesem und dem in Nadeln krystalli-

---

[1] Compt. rend. 111, 51—53.

[2] In den beim Umkrystallisiren des Rohproductes resultirenden Zwischenfractionen konnten mitunter zwischen den Nadeln sechsseitige Plättchen beobachtet werden. Diese letzteren konnte ich jedoch bisher nicht von den Nadeln trennen. Ich hoffe jedoch, dass mir dies später, wenn ich die Acetylverbindung in grösserem Massstabe werde erhalten haben, doch gelingen werde.

sirten stehendes intermediäres Hydrat. Diese Frage endgiltig zu entscheiden, ist zwar bei den unerquicklichen Eigenschaften dieses Körpers keine leichte Aufgabe, aus dem Nachfolgenden wird man jedoch ersehen, dass diese Ansicht nicht ohne Berechtigung ist.

In der letzten Zeit ist es mir nämlich doch gelungen, krystallisirten Sorbit zu erhalten, und einmal im Besitze desselben konnte ich auch durch Einführung eines Kryställchens in syrupdicke Lösungen meines gallertartigen Sorbits dieselben zum Krystallisiren bringen.

Zur Zerlegung des Benzoals habe ich mich anfänglich an die Vorschrift der Herren C. Vincent und Delachanal gehalten, d. h. sehr verdünnte Schwefelsäure in Anwendung gebracht; da ich jedoch die später nöthige Entfernung der Schwefelsäure lästig fand, so habe ich andere Säuren, Salz- und Salpetersäure versucht, und als ich gefunden, dass dieselben ebenso wirksam sind, Versuche angestellt, wie weit man mit dem Säurezusatz heruntergehen kann. Schliesslich bin ich bei folgendem Verhältniss stehen geblieben: 10 Theile Benzoal, 30 Theile Wasser, 1 Theil 5%iger Salpetersäure.[1] Bei Einhaltung dieses Verhältnisses ist die Zerlegung des Benzoals nach halb- bis einstündigem Kochen, je nach der angewandten Menge Benzoals, beendet und man braucht dann nur den Benzaldehyd mittelst Wasserdampf abzudestilliren und die rückständige Flüssigkeit in gelinder Wärme zur Syrupconsistenz einzudampfen. Ein Entfernen der so äusserst geringen Menge Salpetersäure ist für die meisten Zwecke überflüssig, ebenso auch der geringen Menge der Benzoësäure, dieser letzteren besonders dann, wenn man, wie ich dies in letzter Zeit gethan habe, mit Alkohol oder mit Kalihydratlösung gewaschenes Benzoal verwendet, wo alsdann nur äusserst geringe Mengen von Benzoësäure in der Sorbitlösung, nach Abdestilliren des Benzaldehyds vorhanden sind. Selbstverständlich steht nichts im Wege, um durch Waschen des auskrystallisirten Sorbits mit Alkohol, eben sowohl die Spuren von Salpetersäure, wie auch jene der Benzoësäure vollkommen zu entfernen und durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Weingeist ein vollkommen reines Präparat zu erhalten.

[1] Einen Zusatz von Benzaldehyd fand ich für überflüssig.

Als ich in der vorerwähnten Weise eine Partie Benzoals welches mit Kalihydratlösung gewaschen war, zerlegte, war die zur Syrupconsistenz eingedampfte Lösung schon über Nacht zum grossen Theil krystallisirt und erstarrte im Laufe des Tages vollends zu einer krystallinischen Masse. Durch Einführung einer Spur von dieser Krystallmasse in syrupdicke Lösungen meines gallertartigen Sorbits konnten dann auch diese leicht zum Krystallisiren gebracht werden. Aber selbst ohne diesen Behelf, als ich einen Theil des gallertartigen Sorbits mit Wasser, dem eine geringe Menge Salpetersäure, etwa in dem Verhältniss wie für die Zerlegung von Benzoal, zugesetzt wurde, einige Zeit erhitzte, krystallisirte dann die zur Syrupconsistenz (unter gewöhnlichem Luftdrucke) eingedampfte Lösung nach einigen Tagen vollständig.

Es konnte also die vorige gallertartige Ausscheidung nicht durch eine etwaige Verunreinigung bedingt sein, da die Spur Salpetersäure dieselbe doch unmöglich hätte beseitigen können, vielmehr muss ich annehmen, dass in diesem letzteren Falle die spätere Krystallisation des Sorbits in der hydratisirenden Wirkung der sehr verdünnten Salpetersäure ihren Grund hatte. Es wäre somit die Natur meines gallertartigen Körpers aufgeklärt und demnach auch die Sorbose als das Oxydationsproduct des Sorbits gekennzeichnet.

Zum Schlusse möchte ich noch einer Beobachtung Erwähnung thun, auf die ich in einer späteren Mittheilung ausführlicher zurückkommen werde.

Nachdem ich die Meunier'sche Benzoalmethode an meiner gallertartigen Substanz und den Extracten aus frischem Safte in Anwendung gebracht hatte, versuchte ich dieselbe auch an den von der Sorbose abgepressten Syrupen, aus welchen keine Sorbose mehr abscheidbar war. Als ich nun ein solches Product, welches aus den im Jahre 1880 gesammelten grösseren und helleren Früchten stammte,[1] mit Alkohol extrahirte und den nach Abdunstung des Alkohols erhaltenen Syrup mit Schwefel-

[1] Aus der auf S. 565 in der Anmerkung mit A_1 bezeichneten Flüssigkeit.

säure und Benzaldehyd zusammenbrachte, erhielt ich ein Benzoal, welches sich total verschieden von jenem erwies, welches ich aus frischen Säften erhielt.

Während nämlich das letztere aus den verschiedensten Lösungsmitteln sich immer gallertartig ausschied, krystallisirte das erstere aus heissem Alkohol in feinen, seideglänzenden Nadeln aus. Dieses Benzoal liess sich zudem in zwei verschiedene Körper durch successive Behandlung mit heissem Alkohol zerlegen: in einen in heissem Alkohol leichter und einen darin nur äusserst wenig löslichen Antheil.

Das rohe Benzoal schmolz nach dem Waschen mit Alkohol zwischen 184—205° C.

Nach Umkrystallisiren aus Alkohol schmolz das leichter lösliche bei 224—229° C., und nachdem dasselbe nochmals aus heissem Aceton, in welchem es etwas leichter löslich ist als in Alkohol und aus welchem es sich besonders schön ausscheidet, krystallisirt war, stieg der Schmelzpunkt auf 230—231·5° C.

Der in heissem Alkohol schwerer lösliche Antheil schmolz bei 229—236° C.

Als diese Benzoale mit schwach angesäuertem Wasser erhitzt wurden, ging das erstere schnell in Lösung, während auf das letztere auch stundenlanges Kochen anscheinend ohne Einwirkung war. Als die aus ersterem erhaltene Lösung von dem regenerirten Benzaldehyd befreit und mit Baryumcarbonat die Schwefelsäure abgeschieden war, wurde eingedampft und der syrupöse Rückstand mit nahezu absolutem Alkohol in der Wärme extrahirt. Beim Erkalten schieden sich zunächst Öltropfen aus, nach einigen Tagen waren jedoch dieselben in durchsichtige, derbe Krystalle umgewandelt, welche dem Anscheine nach rhombische Blättchen vorstellen. Auch aus Wasser, in welchem dieser Körper übrigens sehr leicht löslich ist, konnten solche tafelförmige rhombische Krystalle erhalten werden.

Der aus Alkohol krystallisirte und nach dem Zerreiben mehrere Tage im Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrte Körper schmolz bei 72—74° C., ein von anderer Darstellung[1] herrührender bei 72·5—74° C.

---

[1] Unter Anwendung von Salpetersäure.

Diese Schmelzpunkte, wie auch jene der Benzoale, möchte ich übrigens so lange als nicht endgiltige bezeichnen, bis ich den Körper, welcher, nebenbei bemerkt, mitunter aus dem syrupösen Zustande durchaus nicht zum Krystallisiren zu bringen war, in grösserer Menge dargestellt und eingehender werde untersucht haben.

Dass in diesem Körper, welcher einen rein süssen Geschmack besitzt, ein mehratomiger Alkohol vorliegt, ist wohl angesichts der Benzoalbildung nicht zu bezweifeln; ob derselbe jedoch mit den bisher bekannten sechsatomigen Alkoholen isomer oder homolog oder auch anderwertig ist, muss erst eine weitere Untersuchung zeigen, deren Verfolg ich mir vorbehalte.

XXVI. SITZUNG VOM 11. DECEMBER 1890.

Der Secretär legt eine eingesendete Abhandlung von Herrrn Vincenz v. Giaxa, Professor an der k. k. nautischen Schule in Lussinpiccolo: „Theoretische Formel für die Gangbestimmung astronomischer Regulatoren“ vor.

Ferner legt der Secretär ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität vor, welches die Aufschrift trägt: „Heilung der Amblyopie und Amaurose“, von Dr. Johann Hirschkron in Wien.

Das w. M. Herr Prof. Emil Weyr überreicht eine Abhandlung: „Über Raumcurven sechster Ordnung vom Geschlechte Eins.“ (Erste Mittheilung.)

Ferner überreicht Herr Prof. Weyr eine Arbeit des Herrn Theodor Schmid in Linz: „Über Berührungscurven und Hülltorsen der windschiefen Helikoide und ein dabei auftretendes zwei-zweideutiges Nullsystem.“

Herr J. Liznar, Adjunct der k. k. Centralanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus, legt einen zweiten vorläufigen Bericht vor über die von ihm im Sommer d. J. an 22 Stationen ausgeführten erdmagnetischen Messungen, welche einen Theil der auf Kosten der kais. Akademie der Wissenschaften unternommenen neuen magnetischen Aufnahme Österreichs bilden.

XXVII. SITZUNG VOM 18. DECEMBER 1890.

Der Secretär legt den eben erschienenen 57. Band der Denkschriften vor.

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Innsbruck übersendet eine Abhandlung: „Zur Theorie der regulären Kettenbrüche."

Der Secretär legt eine Abhandlung von Herrn Dr. Theodor Gross, Privatdocent an der technischen Hochschule in Berlin, vor, betitelt: „Chemische Versuche über den Schwefel".

Das w. M. Herr Director E. Weiss überreicht eine Abhandlung des Herrn Prof. G. v. Niessl in Brünn, betitelt: „Bahnbestimmung des grossen Meteors vom 17. Jänner 1890."

Das w. M. Herr Director E. Weiss spricht über den Kometen, den der Assistent der Wiener Sternwarte Herr R. Spitaler in den Morgenstunden des 17. November d. J. entdeckte.

Herr Prof. Dr. J. M. Pernter überreicht eine Abhandlung, betitelt: „Die Windverhältnisse auf dem Sonnblick und einigen anderen Gipfelstationen."

Herr Dr. Gustav Kohn, Privatdocent an der Wiener Universität, überreicht eine Abhandlung: „Über einige projective Eigenschaften der Poncelet'schen Polygone."

Herr Dr. Gottlieb Adler, Privatdocent an der k. k. Universität zu Wien, überreicht eine Abhandlung: „Über eine Consequenz der Poisson-Mosotti'schen Theorie."

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden **vier** gesonderten **Abtheilungen,** welche auch einzeln bezogen werden können:

Abtheilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Krystallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie und Reisen.

Abtheilung II. a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abtheilung II. b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abtheilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Manuscripte voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichniss ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung F. Tempsky (Wien, I., Tuchlauben 10) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: „Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften" herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 5 fl. oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 1 fl. 50 kr. oder 3 Mark.